



# **SÍNTESE SUSTENTÁVEL DE MOFs E SUA APLICAÇÃO COMO CATALISADORES DINÂMICOS**

**JOANA MARGARIDA NEVES BRÁS**

(Licenciatura em Engenharia Química e Biológica)

**Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em  
Engenharia Química e Biológica**

Orientadoras:

Professora Doutora Elisabete Bastos Alegria

Doutora Ana Paula da Costa Ribeiro

Júri:

Presidente: Professor Doutor Jaime Borges Puna

Vogais: Professora Doutora Ana Catarina Sousa

Professora Doutora Elisabete Bastos Alegria

**Julho de 2021**



**Instituto Superior de Engenharia de Lisboa**

**Área Departamental de Engenharia Química**

**SÍNTESE SUSTENTÁVEL DE MOFs E SUA  
APLICAÇÃO COMO CATALISADORES  
DINÂMICOS**

**JOANA MARGARIDA NEVES BRÁS**

(Licenciatura em Engenharia Química e Biológica)

**Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em  
Engenharia Química e Biológica**

Orientadoras:

Professora Doutora Elisabete Bastos Alegria

Doutora Ana Paula da Costa Ribeiro

Júri:

Presidente: Professor Doutor Jaime Borges Puna

Vogais: Professora Doutora Ana Catarina Sousa

Professora Doutora Elisabete Bastos Alegria

**Julho de 2021**



## Agradecimentos

É com muito orgulho que dou por terminado este Trabalho Final de Mestrado e quero agradecer a todas as pessoas que contribuíram para a sua elaboração, desde a motivação ao incrível apoio e paciência, necessários à conclusão do mesmo.

Em primeiro lugar, mostro o meu agradecimento à minha família. Aos meus pais, que me proporcionaram a oportunidade de continuar com os meus estudos e investir na minha formação, até à chegada deste trabalho final. À minha irmã, ao Daniel, ao meu avô e às minhas avós, um enorme obrigada por todo o amor, carinho e conforto. Sem eles não seria concretizável.

Quero também expressar o meu profundo agradecimento às minhas orientadoras, que sempre se demonstraram prestáveis e disponíveis, Professora Doutora Elisabete Bastos Alegria e Doutora Ana Paula da Costa Ribeiro. Toda a orientação, apoio, dedicação, compreensão e conhecimentos transmitidos foram imprescindíveis. Quero também agradecer à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), Portugal, pelo suporte financeiro através do projeto PTDC/QUI-QIN/29778/2017.

Ao Luís Correia, um especial obrigado, pela sua inteira disponibilidade, motivação, conselhos e apoio incondicional, sempre presentes, desde o início até ao fim deste projeto.

À professora Doutora Maria Paula Robalo e à professora Doutora Ana Catarina Sousa por toda a disponibilidade e apoio no laboratório de Química Inorgânica.

Aos meus colegas de laboratório, Ana Dias, Mohamed Soliman, Rafaela Cabral, Catarina Henriques e Hugo Lapa, por toda a boa disposição, conhecimentos, ajuda e simpatia partilhados.

Por último, e não menos importante, um enorme obrigado a todos os meus amigos que sempre marcaram presença neste percurso académico demonstrando o seu incentivo, amizade, carinho e, ao mesmo tempo, paciência, essenciais à conclusão desta etapa.

A todos, um sincero, muito obrigada.



## Resumo

Esta tese de mestrado teve como principal objetivo a preparação de redes metalo-orgânicas (MOFs) de Cu(II) recorrendo à mecanoquímica, processo ambientalmente sustentável, e sua posterior utilização em catálise.

As redes metalo-orgânicas de cobre(II) foram preparadas recorrendo à técnica de *Ball Milling* (mecanoquímica) usando acetato de cobre(II) monohidratado como precursor metálico e H<sub>3</sub>BTC (benzeno-1,3,5-ácido tricarboxílico) como ligando, tendo também sido explorada a incorporação de aditivos metálicos como o ferro, dióxido de titânio(IV) e o titanato de bário(IV) ou quantidades residuais de solventes. A estrutura dos compostos obtidos foi avaliada recorrendo a técnicas de caracterização como XRD, análise elementar/ICP e FT-IR/ATR tendo-se obtido maioritariamente a fórmula estrutural Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>.

Os MOFs de Cu(II) sintetizados foram aplicados em catálise, mais especificamente, na oxidação de um álcool secundário (1-feniletanol) e de um álcool primário (álcool benzílico), tendo-se procedido à otimização das condições reacionais. Os compostos CuMOF-2DMF e CuMOF/Fe destacaram-se de entre os restantes.

Após definidos os parâmetros da reação, todos os catalisadores foram testados, na transformação dos dois substratos, recorrendo a diferentes fontes de energia: convencional, indução eletromagnética, vibração por ultrassons e radiação micro-ondas. O aquecimento através da placa de indução destaca-se por originar os melhores resultados catalíticos, na presença do catalisador CuMOF-2DMF, para ambos os álcoois (1-feniletanol e álcool benzílico).

Foi também estudada a reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, recorrendo maioritariamente a redes metalo-orgânicas de zinco(II) e, tanto estes compostos como os de cobre(II), foram aplicados nesta reação revelando, estes últimos, a sua elevada seletividade ao benzaldeído.

**Palavras-chave:** redes metalo-orgânicas, mecanoquímica, catálise heterogénea, reações de oxidação, reação em cascata desacetilação-Knoevenagel.



## Abstract

This master's thesis had as main objective the preparation of Cu(II) metal-organic frameworks using mechanochemistry, an environmentally sustainable process, and its subsequent use in catalysis.

These copper(II) metal-organic frameworks were prepared through Ball Milling technique (mechanochemistry) using copper(II) acetate monohydrate as metal precursor and H<sub>3</sub>BTC (benzene-1,3,5-tricarboxylic acid) as ligand, and integrating in their structure metal additives such as iron, titanium(IV) dioxide and barium(IV) titanate or residual amounts of solvents. The compound's structure was evaluated using characterization techniques such as XRD, elemental analysis/ICP and FT-IR ATR, which most of them resulted in the structural formula of Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>.

Ball Milling's synthesized compounds were applied in catalysis, more specifically, in the oxidation of a secondary alcohol (1-phenylethanol) and a primary alcohol (benzyl alcohol), having proceeded to the optimization of the reaction conditions. CuMOF-2DMF and CuMOF/Fe compounds stood out among the rest.

Once the catalytic conditions were defined, all catalysts were tested, in the transformation of the two substrates, using different energy sources: conventional, electromagnetic induction, ultrasonic vibration and microwave radiation. Heating with an induction plate stands out for giving the best catalytic results, in the presence of CuMOF-2DMF catalyst, for both alcohols (1-phenylethanol and benzyl alcohol).

The Deacetalization-Knoevenagel cascade reaction was also studied, using mostly zinc(II) metal-organic frameworks and, both zinc(II) and copper(II), were applied in this reaction, revealing the latter, their high selectivity to benzaldehyde.

**Keywords:** metal-organic frameworks, mechanochemistry, heterogeneous catalysis, oxidation reactions, Deacetalization-Knoevenagel cascade reaction.



## Divulgações Científicas

Brás, J. M. N.; Correia, L. M. M.; Ribeiro, A. P. C.; Pombeiro, A. J. L.; Alegria, E. C. B. A. *Sustainable Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs) and their Application as Dynamic Catalysts*, Webinar on Catalysis & Chemical Engineering 2020, novembro **2020**, Greenville, Carolina do Sul, Estados Unidos da América. *Comunicação Oral*.

Correia, L. M. M.; Brás, J. M. N.; Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L.; Alegria, E. C. B. A. *Vanadium C-Scorpionate Immobilized on Mesoporous Silica as Catalyst for Alcohol Oxidation*, Webinar on Catalysis & Chemical Engineering 2020, novembro **2020**, Greenville, Carolina do Sul, Estados Unidos da América. *Comunicação por Painel*.

Brás, J. M. N.; Alegria, E. C. B. A. Ribeiro, A, P, C. *Sustainable Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs) and their Application as Dynamic Catalysts*, CQE Days, Instituto Superior Técnico, maio **2020**, Lisboa, Portugal. *Comunicação Oral*.



## Lista de Símbolos e Abreviaturas

BET	Brunauer-Emmett-Teller
Bipy	Bipiridina
BMN	2-Benzilidenomalononitrilo
BQC	Sal dipotássio ácido-4,4'-dicarboxílico-2,2'-biquinolina
COFs	Redes-Covalentes Orgânicas
CPL-1	MOF de cobre(II) $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pz})]_n$
Cu-BDC	MOF de cobre(II), com $\text{H}_2\text{BDC}$
Cu-THQ	MOF de cobre(II) com THQ
DEF	<i>N,N</i> -dietilformamida
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EtOH	Etanol
FTIR-ATR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) com Reflexão Total Atenuada (ATR)
GC	Cromatografia Gasosa
GC-MS	Cromatografia Gasosa-Espectroscopia de Massa
$\text{H}_2\text{L1}$	Ácido 5-((pirenil-1-metil)amino)isoftálico
$\text{H}_2\text{L2}$	Ácido 5-((antracênil-9-metil)amino)isoftálico
$\text{H}_2\text{BDC}$	Ácido tereftálico
$\text{H}_3\text{BTC}$	Benzeno-1,3,5-ácido tricarboxílico
Hpzc	Ácido carboxílico-2-pirazina

ICP	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplada Indutivamente
IRMOFs	Redes Metalo-Orgânicas IsoReticulares
IRMOF-3	MOF de zinco(II) com (BDC-NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
LAG	Moagem assistida por solvente
MeCN	Acetonitrilo
MeOH	Metanol
MOF-5	MOF de zinco(II) com H <sub>2</sub> BDC
NMF	<i>N</i> -metilformamida
NMI	<i>N</i> -metilimidazol
PCNs	Polímeros de Redes Porosas
PCPs	Polímeros de Coordenação Porosos
POMOF	Rede metalo-orgânica baseada em PoliOxometalato
pz	Pirazina
pzdc	2,3-Pirazinadicarboxilato
RMN <sup>1</sup> H	(Espectroscopia de) Ressonância Magnética Nuclear de Protão
SBU	Unidades de Construção Secundárias
SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento
t.a.	Temperatura ambiente
TBAC	Cloreto de tetrabutilamônio
TBHP	Hidroperóxido de <i>terc</i> -butilo ( <i>t</i> -BuOOH)
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão

TGA	Análise TermoGravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
THQ	Tetrahidroxi-1,4-quinona
TOF	<i>Turnover Frequency</i>
TON	<i>Turnover Number</i>
UV	Ultravioleta
XRD	Difração de raios-X de pós
ZIFs	Redes de Imidazolatos Zeolíticos
ZIF-8	MOF de zinco(II) com 2-metilimidazol
ZMOFs	Redes Metalo-Orgânicas tipo Zeólitos



# Índice

Agradecimentos.....	I
Resumo .....	III
Abstract .....	V
Divulgações Científicas.....	VII
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	IX
Índice.....	XIII
Índice de Figuras .....	XVII
Índice de Tabelas .....	XXIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Preâmbulo .....	3
1.2. Redes Metal-Orgânicas .....	3
1.2.1. Precursores metálicos em MOFs.....	5
1.2.2. Ligandos em MOFs .....	5
1.2.3. Redes metalo-orgânicas de cobre (CuMOFs).....	7
1.2.4. Redes metalo-orgânicas de zinco (ZnMOFs).....	11
1.3. Métodos de síntese de redes metalo-orgânicas.....	14
1.3.1. Método hidro/solvotermal.....	15
1.3.2. Método eletroquímico .....	16
1.3.3. Método sonoquímico .....	17
1.3.4. Método assistido por micro-ondas .....	18
1.3.5. Método mecanoquímico.....	19
1.4. Aplicações de redes metalo-orgânicas .....	20
1.4.1. Reações de oxidação de álcoois .....	21
1.4.2. Reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel .....	25
2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CuMOFs .....	29
2.1. Preâmbulo .....	31
2.2. Síntese de redes metalo-orgânicas (CuMOFs).....	31

2.2.1.	Síntese de CuMOFs .....	31
2.2.2.	Síntese de CuMOFs com aditivos metálicos.....	32
2.3.	Caracterização de redes metalo-orgânicas (CuMOFs) .....	33
2.3.1.	Caracterização por Difração de raios-X de pós.....	33
2.3.2.	Caracterização por Análise Elementar/ICP .....	35
2.3.3.	Caracterização por Espectroscopia FTIR-ATR .....	37
3.	REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS .....	43
3.1.	Preâmbulo .....	45
3.2.	Oxidação de um álcool secundário (1-feniletanol).....	45
3.2.1.	Otimização das condições reacionais .....	47
3.2.2.	Efeito da Difenilamina e do Bromotriclorometano como <i>radical traps</i> .....	56
3.2.3.	Aplicação das condições otimizadas para os diferentes métodos de aquecimento 57	
3.3.	Oxidação de um álcool primário (álcool benzílico) .....	61
3.3.1.	Otimização das condições reacionais .....	62
3.3.2.	Efeito da Difenilamina e do Bromotriclorometano como <i>radical traps</i> .....	70
3.3.3.	Aplicação das condições otimizadas para os diferentes métodos de aquecimento 71	
4.	REAÇÃO EM CASCATA DESACETILAÇÃO-KNOEVENAGEL .....	79
4.1.	Preâmbulo .....	81
4.2.	Reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel .....	81
4.2.1.	Otimização das condições reacionais .....	83
4.2.2.	Aplicação das condições otimizadas para os catalisadores - CuMOFs.....	92
5.	PARTE EXPERIMENTAL .....	95
5.1.	Preâmbulo .....	97
5.2.	Aspetos Gerais .....	97
5.2.1.	Reagentes .....	97
5.3.	Síntese de CuMOFs .....	97
5.3.1.	Síntese de CuMOFs .....	98
5.3.2.	Síntese de CuMOFs com aditivos metálicos.....	98

5.3.3.	Solubilidades dos CuMOFs .....	100
5.4.	Reações de Oxidação e Desacetilação-Knoevenagel.....	100
5.4.1.	Reações de Oxidação de Álcoois (1-feniletanol e álcool benzílico).....	100
5.4.2.	Reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel .....	105
6.	CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS .....	109
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111



## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1</b> – Representação de uma rede metalo-orgânica (MOF).....	3
<b>Figura 1.2</b> - Vários exemplos de redes metalo-orgânicas, MOF-5, MIL-100, UiO-66 e ZIF-8. ....	4
<b>Figura 1.3</b> - Exemplos de ligandos neutros e aniônicos tipicamente usados na síntese de MOFs. Adaptado da referência . ....	6
<b>Figura 1.4</b> . Exemplos de CuMOFs: Cu-BDC, Cu-THQ, CPL-1 e Cu-BTC. ....	7
<b>Figura 1.5</b> - Estrutura cristalina do composto $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$ . ....	8
<b>Figura 1.6</b> - Substâncias usadas como aditivos metálicos (dióxido de titânio, titanato de bário e filamentos de ferro) no composto $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . ....	10
<b>Figura 1.7</b> - Exemplos de ZnMOFs: MOF-5, IRMOF-3, ZIF-8.” ....	11
<b>Figura 1.8</b> - Estrutura 1D do $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{DMF})]_n$ . ....	12
<b>Figura 1.9</b> – Estrutura 1D do $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{NMF})]_n$ . ....	12
<b>Figura 1.10</b> - Estrutura 3D do $[\text{Zn}(\text{L1})(4,4'\text{-Bipy})]_n$ . ....	13
<b>Figura 1.11</b> - Estrutura 1D do $[\text{Zn}(\text{L2})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ . ....	13
<b>Figura 1.12</b> - Estrutura 2D do $[\text{Zn}_2(\text{L2})_2(\text{DMF})(\text{MeOH})]_n$ . ....	13
<b>Figura 1.13</b> – Apresentação das vias para sintetizar redes metalo-orgânicas (MOFs). ....	15
<b>Figura 1.14</b> – Vários ramos da catálise. ....	21
<b>Figura 1.15</b> - Algumas das aplicações dos compostos $\alpha,\beta$ -insaturados. ....	27
<b>Figura 2.1</b> – Difratogramas obtidos para os diferentes catalisadores, sem aditivos metálicos, com a respectiva referência para $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . ....	34
<b>Figura 2.2</b> – Difratograma obtido para o catalisador CuMOF-2DMF com a respectiva referência para $\text{Cu}_2(\text{BTC})_3$ . ....	34
<b>Figura 2.3</b> - Difratogramas obtidos para os diferentes catalisadores, com aditivos metálicos, com a respectiva referência para $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . ....	35
<b>Figura 2.4</b> - Estrutura HKUST-1. Adaptado da referência ....	36
<b>Figura 2.5</b> – Espetro FT-IR ATR dos catalisadores sintetizados, sem aditivos metálicos. ...	37
<b>Figura 2.6</b> – Espetro FT-IR ATR do catalisador CuMOF-2H <sub>2</sub> O com a respectiva referência para $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . ....	38
<b>Figura 2.7</b> - Espetros FT-IR ATR dos compostos CuMOF-2H <sub>2</sub> O e do material de partida H <sub>3</sub> BTC. ....	39
<b>Figura 2.8</b> - Espetros FT-IR ATR referentes aos catalisadores CuMOF-2DMF [ $\text{Cu}_2(\text{BTC})_3$ ] e CuMOF-2H <sub>2</sub> O [ $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ ]. ....	39
<b>Figura 2.9</b> – Espetros FT-IR ATR dos catalisadores com aditivos metálicos. ....	40

<b>Figura 2.10</b> – Espectros FT-IR ATR dos catalisadores, com aditivos metálicos, com a respectiva referência para $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ .	40
<b>Figura 3.1</b> – Estudo do efeito da quantidade de catalisador $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ (a) e $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (b) no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol a 80 °C, ao fim de 1 hora.	48
<b>Figura 3.2</b> – Estudo do efeito do tempo de reação e quantidade de catalisador no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol, na presença de $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ (a) e $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (b), a 80 °C.	50
<b>Figura 3.3</b> – Estudo do efeito da quantidade de TBHP 70% e quantidade de catalisador, no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol, na presença de $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ (a) e $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (b), a 80 °C, ao fim de 1 hora.	51
<b>Figura 3.4</b> – Estudo do efeito da quantidade e tipo de aditivo e quantidade de catalisador no rendimento da reação oxidação peroxidativa do 1-feniletanol, na presença de $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ (a) e $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (b), a 80 °C, ao fim de 1 hora.	53
<b>Figura 3.5</b> – Estudo do efeito da variação da temperatura e quantidade de catalisador no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol, na presença de $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ (a) e $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (b), ao fim de 1 hora.	54
<b>Figura 3.6</b> - Estudo do efeito da <i>radical trap</i> no rendimento total, na presença do catalisador $\text{CuMOF-2H}_2\text{O}$ , para a reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol, a 100 °C, ao fim de 1 hora.	56
<b>Figura 3.7</b> – Mecanismo proposto para a reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol com TBHP 70%.	57
<b>Figura 3.8</b> – Estudo da influência dos vários métodos de aquecimento nos rendimentos da reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol, com os catalisadores de $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (10 mg), com 10 mmol de TBHP 70%, a 100 °C, ao fim de 1 hora.	60
<b>Figura 3.9</b> – Estudo do efeito da presença de solvente no rendimento total (a) e na seletividade ao benzaldeído (b) da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, na presença de $\text{CuMOF-2H}_2\text{O}$ a 80 °C, ao fim de 1 hora.	63
<b>Figura 3.10</b> – Estudo do efeito da quantidade de catalisador no rendimento total (a) e seletividade ao benzaldeído (b) da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, na presença de $\text{CuMOF-2H}_2\text{O}$ a 80 °C, ao fim de 1 hora.	64
<b>Figura 3.11</b> – Estudo do efeito da variação da temperatura no rendimento total (a) e seletividade ao benzaldeído (b) da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, na presença de $\text{CuMOF-2H}_2\text{O}$ , ao fim de 1 hora.	65
<b>Figura 3.12</b> – Estudo do efeito do tipo de oxidante no rendimento total (a) e seletividade ao benzaldeído (b) da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, na presença de $\text{CuMOF-2H}_2\text{O}$ a 100 °C, ao fim de 1 hora.	66

<b>Figura 3.13</b> – Estudo do efeito da variação da quantidade de TBHP 70% no rendimento total (a) e seletividade ao benzaldeído (b) da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, na presença de CuMOF-2H <sub>2</sub> O a 100 °C, ao fim de 1 hora. ....	67
<b>Figura 3.14</b> – Estudo do efeito do tipo e volume de aditivo no rendimento total (a) e seletividade ao benzaldeído (b) da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, na presença de CuMOF-2H <sub>2</sub> O a 100 °C, ao fim de 1 hora. ....	68
<b>Figura 3.15</b> – Estudo do efeito do tempo de reação (0,5, 1, 2, 4 ou 8 horas) no rendimento total (a) e seletividade ao benzaldeído (b) da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, na presença de CuMOF-2H <sub>2</sub> O a 100 °C. ....	69
<b>Figura 3.16</b> - Estudo do efeito da <i>radical trap</i> no rendimento total, na presença do catalisador CuMOF-2H <sub>2</sub> O, para a reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, a 100 °C, ao fim de 1 hora. ....	70
<b>Figura 3.17</b> - Mecanismo proposto para a oxidação peroxidativa do álcool benzílico com TBHP 70%. ....	71
<b>Figura 3.18</b> – Estudo da influência dos vários métodos de aquecimento nos rendimentos da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, com os catalisadores de Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (10 mg), com 20 mmol de TBHP 70%, a 100 °C, ao fim de 1 hora. ....	75
<b>Figura 3.19</b> - Estudo da influência dos vários métodos de aquecimento nas seletividades ao benzaldeído da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, com os catalisadores de Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (10 mg), com 20 mmol de TBHP 70%, a 100 °C, ao fim de 1 hora. ....	77
<b>Figura 4.1</b> - Estudo do efeito do tempo no rendimento total da reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, com 1 mol% de [Zn(L1)(DMF)] <sub>n</sub> , [Zn(L1)(NMF)] <sub>n</sub> , [Zn(L1)(4,4'-Bipy)] <sub>n</sub> , [Zn(L2)(DMF)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n.n</sub> (H <sub>2</sub> O) e [Zn <sub>2</sub> (L2) <sub>2</sub> (DMF)(MeOH)] <sub>n</sub> , a 80 °C. ....	85
<b>Figura 4.2</b> - Estudo do efeito do tempo na seletividade ao 2-benzilidenomalononitrilo da reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, com 1 mol% de [Zn(L1)(DMF)] <sub>n</sub> , [Zn(L1)(NMF)] <sub>n</sub> , [Zn(L1)(4,4'-Bipy)] <sub>n</sub> , [Zn(L2)(DMF)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n.n</sub> (H <sub>2</sub> O) e [Zn <sub>2</sub> (L2) <sub>2</sub> (DMF)(MeOH)] <sub>n</sub> , a 80 °C. ....	85
<b>Figura 4.3</b> - Estudo do efeito do solvente no rendimento total da reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, com 1 mol% de [Zn(L1)(DMF)] <sub>n</sub> , [Zn(L1)(NMF)] <sub>n</sub> , [Zn(L1)(4,4'-Bipy)] <sub>n</sub> , [Zn(L2)(DMF)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n.n</sub> (H <sub>2</sub> O) e [Zn <sub>2</sub> (L2) <sub>2</sub> (DMF)(MeOH)] <sub>n</sub> , a 80 °C, ao fim de 2 horas. ....	87
<b>Figura 4.4</b> - Estudo do efeito do solvente na seletividade ao 2-benzilidenomalononitrilo da reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, com 1 mol% de [Zn(L1)(DMF)] <sub>n</sub> , [Zn(L1)(NMF)] <sub>n</sub> , [Zn(L1)(4,4'-Bipy)] <sub>n</sub> , [Zn(L2)(DMF)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n.n</sub> (H <sub>2</sub> O) e [Zn <sub>2</sub> (L2) <sub>2</sub> (DMF)(MeOH)] <sub>n</sub> , a 80 °C, ao fim de 2 horas. ....	88

<b>Figura 4.5</b> - Estudo do efeito da temperatura no rendimento total da reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, com 1 mol % de $[Zn(L1)(DMF)]_n$ , $[Zn(L1)(NMF)]_n$ , $[Zn(L1)(4,4'$ - Bipy)] <sub>n</sub> , $[Zn(L2)(DMF)(H_2O)_2]_{n.n(H_2O)}$ e $[Zn_2(L2)_2(DMF)(MeOH)]_n$ , ao fim de 2 horas. ....	89
<b>Figura 4.6</b> - Estudo do efeito da temperatura na seletividade ao 2-benzilidenomalononitrilo da reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, com 1 mol % de $[Zn(L1)(DMF)]_n$ , $[Zn(L1)(NMF)]_n$ , $[Zn(L1)(4,4'$ -Bipy)] <sub>n</sub> , $[Zn(L2)(DMF)(H_2O)_2]_{n.n(H_2O)}$ e $[Zn_2(L2)_2(DMF)(MeOH)]_n$ , ao fim de 2 horas. ....	90
<b>Figura 4.7</b> - Estudo do efeito da quantidade de catalisador no rendimento total da reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, com $[Zn(L1)(DMF)]_n$ , $[Zn(L1)(NMF)]_n$ , $[Zn(L1)(4,4'$ - Bipy)] <sub>n</sub> , $[Zn(L2)(DMF)(H_2O)_2]_{n.n(H_2O)}$ e $[Zn_2(L2)_2(DMF)(MeOH)]_n$ , a 80 °C, ao fim de 2 horas. ....	91
<b>Figura 4.8</b> - Estudo do efeito da quantidade de catalisador na seletividade ao 2-benzilidenomalononitrilo da reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, com $[Zn(L1)(DMF)]_n$ , $[Zn(L1)(NMF)]_n$ , $[Zn(L1)(4,4'$ -Bipy)] <sub>n</sub> , $[Zn(L2)(DMF)(H_2O)_2]_{n.n(H_2O)}$ e $[Zn_2(L2)_2(DMF)(MeOH)]_n$ , a 80 °C, ao fim de 2 horas. ....	92
<b>Figura 5.1</b> - Equipamento <i>ball milling</i> utilizado na síntese de CuMOFs. ....	97
<b>Figura 5.2</b> - Catalisadores CuMOFs sintetizados <b>(1)</b> CuMOF; <b>(2)</b> CuMOF-H <sub>2</sub> O; <b>(3)</b> CuMOF_30 min; <b>(4)</b> CuMOF_30 min-H <sub>2</sub> O; <b>(5)</b> CuMOF-2DMF; <b>(6)</b> CuMOF-2EtOH; <b>(7)</b> CuMOF-2H <sub>2</sub> O; <b>(8)</b> CuMOF/Fe; <b>(9)</b> CuMOF/TiO <sub>2</sub> ; <b>(10)</b> CuMOF-BaTiO <sub>3</sub> . ....	99
<b>Figura 5.3</b> -Espectrofotómetro de difração de raios-X de pós utilizado ao longo do trabalho. ....	99
<b>Figura 5.4</b> - Espectrofotómetro FT-IR ATR utilizado ao longo do trabalho. ....	99
<b>Figura 5.5</b> - Solubilidades dos compostos CuMOFs, nos diferentes solventes (tetrahidrofurano, acetonitrilo, hexano, diclorometano e éter). ....	100
<b>Figura 5.6</b> - Placa de aquecimento (à esquerda) e reator de aquecimento (à direita) utilizados ao longo do trabalho. ....	101
<b>Figura 5.7</b> - Banho ultrassónico utilizado ao longo do trabalho. ....	102
<b>Figura 5.8</b> - Placa de indução utilizado ao longo do trabalho. ....	102
<b>Figura 5.9</b> - Micro-ondas utilizado ao longo do trabalho. ....	103
<b>Figura 5.10</b> - Cromatógrafo gasoso utilizado ao longo do trabalho. ....	103
<b>Figura 5.11</b> - Curva de calibração referente à acetofenona (produto da oxidação peroxidativa do 1-feniletanol). ....	104
<b>Figura 5.12</b> - Cromatograma referente à reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol. ....	104
<b>Figura 5.13</b> - Cromatograma referente à reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. ....	105

<b>Figura 5.14</b> - Catalisadores ZnMOFs usados $[Zn(L1)(NMF)]_n$ , $[Zn(L1)(DMF)]_n$ , $[Zn(L1)(4,4'$ Bipy)] $_n$ , $[Zn(L2)(DMF)(H_2O)_2]_n \cdot n(H_2O)$ , $[Zn_2(L2)_2(DMF)(MeOH)]_n$ (da esquerda para a direita). .....	106
<b>Figura 5.15</b> - Espectrómetro $^1H$ RMN 400 MHz utilizado ao longo do trabalho.....	106
<b>Figura 5.16</b> - Espetro $^1H$ RMN referente à reação Desacetilação-Knoevenagel.....	107



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> - Condições de síntese para os vários catalisadores CuMOFs. <sup>a</sup> .....	32
<b>Tabela 2.2</b> - Condições de síntese para os vários catalisadores CuMOFs com aditivos metálicos. <sup>a</sup> .....	32
<b>Tabela 2.3</b> - Conteúdo elementar referente aos catalisadores sem aditivos metálicos, CuMOF-2H <sub>2</sub> O e CuMOF-2DMF e aos compostos Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> e Cu <sub>2</sub> (BTC) <sub>3</sub> . .....	36
<b>Tabela 2.4</b> - Conteúdo elementar referente aos catalisadores com aditivos metálicos. ....	36
<b>Tabela 3.1</b> - Ensaio catalítico sem catalisador, com o sal de cobre(II) e com os CuMOFs Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> .10(H <sub>2</sub> O) e Cu <sub>2</sub> (OH)(BTC)(H <sub>2</sub> O).2(H <sub>2</sub> O), sob aquecimento convencional, na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol. <sup>a</sup> .....	46
<b>Tabela 3.2</b> – Estudo da variação da quantidade de catalisador na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol. <sup>a</sup> .....	47
<b>Tabela 3.3</b> – Estudo da variação do tempo na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol. <sup>a</sup> .....	49
<b>Tabela 3.4</b> – Estudo da variação da quantidade de oxidante na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol. <sup>a</sup> .....	50
<b>Tabela 3.5</b> – Estudo da variação do tipo e quantidade de aditivo na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol. <sup>a</sup> .....	52
<b>Tabela 3.6</b> – Estudo da variação da temperatura na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol. <sup>a</sup> .....	54
<b>Tabela 3.7</b> - Condições reacionais otimizadas para a oxidação peroxidativa do 1-feniletanol. ....	55
<b>Tabela 3.8</b> - Valores de rendimento obtidos para os catalisadores de cobre sintetizados, na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol, submetidos a diferentes métodos de aquecimento. <sup>a</sup> .....	59
<b>Tabela 3.9</b> - Ensaio catalítico sem catalisador, com o sal de cobre (II) e com o catalisador CuMOF-2H <sub>2</sub> O, sob aquecimento convencional, na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. <sup>a</sup> .....	61
<b>Tabela 3.10</b> – Estudo da presença de solvente na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. <sup>a</sup> .....	62
<b>Tabela 3.11</b> – Estudo da variação de quantidade de catalisador na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. <sup>a</sup> .....	63
<b>Tabela 3.12</b> - Estudo da variação da temperatura na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. <sup>a</sup> .....	64

<b>Tabela 3.13</b> - Estudo do tipo de oxidante na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. <sup>a</sup> .....	65
<b>Tabela 3.14</b> - Estudo da variação da quantidade de oxidante na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. <sup>a</sup> .....	66
<b>Tabela 3.15</b> - Estudo da variação do tipo e quantidade de aditivo na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. <sup>a</sup> .....	67
<b>Tabela 3.16</b> - Estudo da variação do tempo na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico. <sup>a</sup> .....	69
<b>Tabela 3.17</b> - Condições reacionais otimizadas para a oxidação peroxidativa do álcool benzílico. ....	70
<b>Tabela 3.18</b> - Valores de rendimento obtidos para os catalisadores de cobre sintetizados, na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, submetidos a diferentes métodos de aquecimento. <sup>a</sup> .....	73
<b>Tabela 4.1</b> - Condições de síntese para os ZnMOFs. <sup>a</sup> .....	82
<b>Tabela 4.2</b> - Ensaios catalíticos sem catalisador, com o sal de zinco(II) e com os diferentes ligandos, sob radiação ultrassônica, na reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel. <sup>a</sup> ..	83
<b>Tabela 4.3</b> - Estudo da variação do tempo na reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel. <sup>a</sup> .....	84
<b>Tabela 4.4</b> - Estudo da variação do solvente na reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel. <sup>a</sup> .....	86
<b>Tabela 4.5</b> - Estudo da variação da temperatura na reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel. <sup>a</sup> .....	89
<b>Tabela 4.6</b> - Estudo da variação da quantidade de catalisador na reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel. <sup>a</sup> .....	91
<b>Tabela 4.7</b> – Aplicação dos catalisadores de cobre sintetizados CuMOF-2DMF, CuMOF-2H <sub>2</sub> O, CuMOF/Fe, CuMOF/TiO <sub>2</sub> e CuMOF/BaTiO <sub>3</sub> na reação Desacetilação-Knoevenagel. <sup>a</sup> .....	93
<b>Tabela 5.1</b> - Condições experimentais e rendimentos obtidos referentes à síntese dos CuMOFs. <sup>a</sup> .....	98
<b>Tabela 5.2</b> - Condições experimentais e rendimentos obtidos referentes à síntese dos CuMOFs com aditivos metálicos. <sup>a</sup> .....	98

## **1. INTRODUÇÃO**



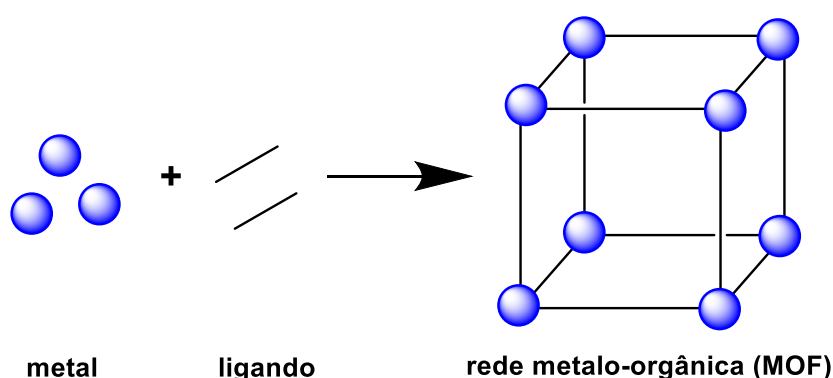
## 1.1. Preâmbulo

Neste capítulo serão explorados alguns conceitos fundamentais para a compreensão de todo o trabalho efetuado, nomeadamente referente aos compostos designados como redes metalo-orgânicas (*metal-organic frameworks* - MOFs) e sua aplicação em catálise, referenciando também as diferentes técnicas/métodos de os sintetizar. Abordar-se-ão as reações que foram alvo de estudo, ao longo do trabalho, como a reação de oxidação peroxidativa de um álcool secundário (1-feniletanol) e de um álcool primário (álcool benzílico), bem como a reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel.

## 1.2. Redes Metalo-Orgânicas

Esta fascinante classe de substâncias foi descoberta por Hoskins e Robson<sup>1</sup> por volta do ano de 1989, porém, anos mais tarde o grupo de investigadores Yaghi O. M *et al.*, demonstrou um especial interesse por estes materiais atribuindo-lhes a designação de *metal-organic frameworks*.<sup>2,3</sup>

As redes metalo-orgânicas são assim definidas como estruturas sólidas cristalinas constituídas por um centro metálico (iões ou aglomerados) ligado a diferentes espécies de ligandos, de natureza orgânica, através de ligações químicas fortes particularmente importantes na estabilidade do composto (figura 1.1). Dispõem de uma estrutura única, altamente ordenada, com propriedades tanto físicas como químicas excepcionais, assim como uma elevada porosidade, área superficial, tamanho e tipologia (tamanho e forma) de poros.<sup>3,4,5</sup>



**Figura 1.1** – Representação de uma rede metalo-orgânica (MOF).

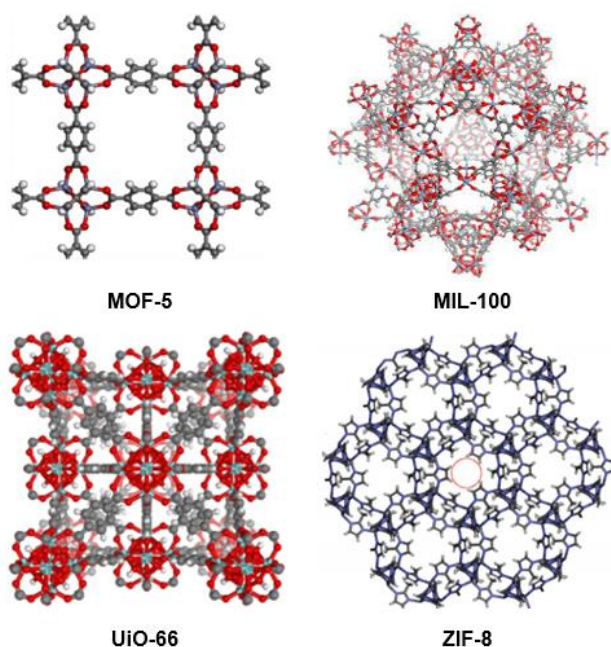
Por possuírem ambas as componentes, orgânica e inorgânica, é possível que sejam acomodadas nos seus poros tanto espécies hidrofílicas como hidrofóbicas, influenciando as propriedades finais de adsorção do material.<sup>3</sup> Uma vez conhecida a direccionalidade das ligações de coordenação, em redor do centro metálico, a geometria

e dimensão dos grupos funcionais dos ligandos é possível prever a tipologia e natureza química do material.<sup>6-8</sup>

A preferência destes compostos, face a materiais como os zeólitos ou até mesmo a compostos aluminossilicatos, deve-se ao facto de o tamanho dos seus poros se situar entre os das outras espécies, de possuírem maiores áreas superficiais, da porosidade permanente e da capacidade de englobarem uma enorme variedade de centros metálicos e ligandos orgânicos. Os MOFs apresentam, ao mesmo tempo, uma menor estabilidade térmica e estruturas mais flexíveis, quando comparados com os zeólitos.<sup>9,10</sup>

Para além de redes metalo-orgânicas, estes compostos são também designados como polímeros de coordenação porosos (PCPs) ou redes de coordenação porosas (PCNs) tendo vindo a ser alterada conforme a dimensionalidade da sua vertente inorgânica, podendo originar cadeias (1D), camadas (2D) ou redes (3D).<sup>3,4</sup> A família destas redes abrange ainda materiais como os *Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIFs), *IsoReticular Metal-Organic Frameworks* (IRMOFs) e os *Zeolite-like Metal-Organic Frameworks* (ZMOFs). A título exemplificativo apresentam-se os compostos MOF-5, MIL-100, UiO-66 e ZIF-8, exibindo centros metálicos e ligandos distintos (figura 1.2).

Até ao momento já foram reportadas mais de 80000 espécies diferentes de MOFs.<sup>5</sup>



**Figura 1.2** - Vários exemplos de redes metalo-orgânicas, MOF-5, MIL-100, UiO-66 e ZIF-8.<sup>11-14</sup>

### 1.2.1. Precursores metálicos em MOFs

Para a produção da rede porosa procede-se a uma escolha criteriosa do centro metálico e do ligando, tendo em conta as funcionalidades e aplicações ambicionadas. O ião metálico selecionado necessita de ter espaços disponíveis (labilidade) na sua estrutura ou deter alguma instabilidade para que se estabeleçam as interações com os ligandos. No entanto, o facto de o ião a ser utilizado como precursor metálico ser lábil e/ou possuir alguma instabilidade contribui para que seja mais difícil prever a estrutura do composto final.<sup>15</sup>

No âmbito da constituição da parte inorgânica são utilizados, mais frequentemente, metais de transição (titânio, crómio, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, zircónio, ruténio, paládio, cádmio e paládio) com catiões di, tri ou até tetravalentes, com possibilidade de múltiplas geometrias de coordenação (o que origina *Secondary Building Units* - SBUs distintas) permitindo a obtenção de uma vasta gama de compostos com ótimas qualidades catalíticas.<sup>3</sup> Também é comum o recurso a metais alcalino-terrosos, elementos do bloco *p* da tabela periódica ou mistura de mais do que um tipo de metal.<sup>7,16,17</sup>

O cobre foi um dos elementos químicos selecionados no presente estudo para atuar como precursor metálico ou constituinte inorgânico do MOF. Trata-se de um metal abundante na natureza com um custo associado relativamente acessível, pelo que a sua utilização é bastante recorrente. É uma espécie capaz de desempenhar várias funções, por exemplo, na transferência eletrónica, nos processos de transporte de oxigénio e nas reações de oxidação-redução reversíveis. Tanto o ião  $\text{Cu}^{2+}$  como o  $\text{Cu}^+$  demonstram ser bastante adequados, tanto em catálise heterogénea como homogénea, no que diz respeito à oxidação de álcoois.<sup>18</sup> O cobre permite diferentes esferas de coordenação, com diferentes ligandos e possibilitando a formação de complexos mono e polinucleares, com intervalo de coordenação entre 4 e 6.<sup>19</sup>

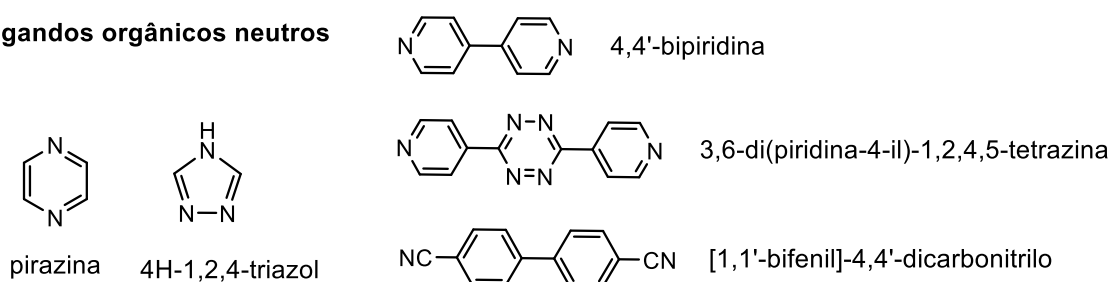
### 1.2.2. Ligandos em MOFs

Para além dos inúmeros catiões possíveis, também existe um elevado número de ligandos que se podem acoplar, aumentando sucessivamente a quantidade de combinações possíveis e, conseqüentemente, a elevada variedade de MOFs, dificultando a previsão das estruturas finais destas redes híbridas cristalinas.

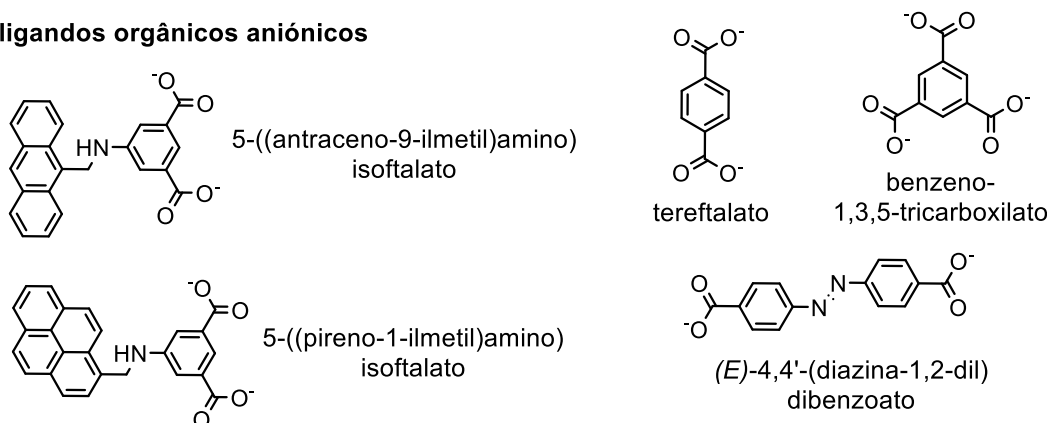
São preferíveis moléculas com natureza mais rígida (como os sistemas aromáticos conjugados) ao invés de estruturas com alguma flexibilidade, uma vez que um sistema

rígido promove a obtenção de materiais cristalinos, mais porosos e mais estáveis.<sup>16</sup> Estas moléculas podem ter mais do que um grupo funcional na sua estrutura com capacidade de formar ligações com compostos metálicos. Exige-se que sejam espécies multidentadas e moléculas com dois ou mais átomos doadores, em particular o oxigénio ou o azoto.<sup>2,3,20,21</sup> Como exemplo surgem os ácidos mono ou policarboxílicos, piridinas, imidazóis, pirazóis, triazóis e cianetos.<sup>15,16</sup> É de constatar que tanto as moléculas neutras como as carregadas positiva ou negativamente podem ser utilizadas para o efeito, no entanto, as moléculas com carga positiva são menos comuns pois têm mais dificuldade em coordenar-se aos catiões metálicos, já com deficiência eletrónica.<sup>16</sup> A título de exemplo, alguns destes compostos encontram-se representados na figura 1.3.

#### ligandos orgânicos neutros



#### ligandos orgânicos aniônicos



**Figura 1.3** - Exemplos de ligandos neutros e aniônicos tipicamente usados na síntese de MOFs.

Adaptado da referência 22.

A ligação das duas unidades, ligando e centro metálico, pode originar diferentes formas geométricas de construção dependendo da simetria do ligando e do número de coordenação do metal central. Ainda a referir a importância que pequenas alterações nas condições reacionais podem ter na formação de materiais com composições completamente diferentes.

Existem imensas redes metalo-orgânicas reportadas, até ao momento, com diferentes centros metálicos, sendo o cobre e o zinco exemplos de alguns deles.

### 1.2.3. Redes metalo-orgânicas de cobre (CuMOFs)

Na literatura vários são os exemplos de redes metalo-orgânicas que utilizam cobre como seu centro ativo. Na figura 1.4 apresentam-se quatro desses compostos, designadamente Cu-BDC<sup>23</sup>, Cu-THQ<sup>24</sup>, CPL-1<sup>25</sup> e Cu-BTC<sup>26</sup>, sendo este último dos mais reconhecidos e, por isso, abordado em detalhe de seguida.

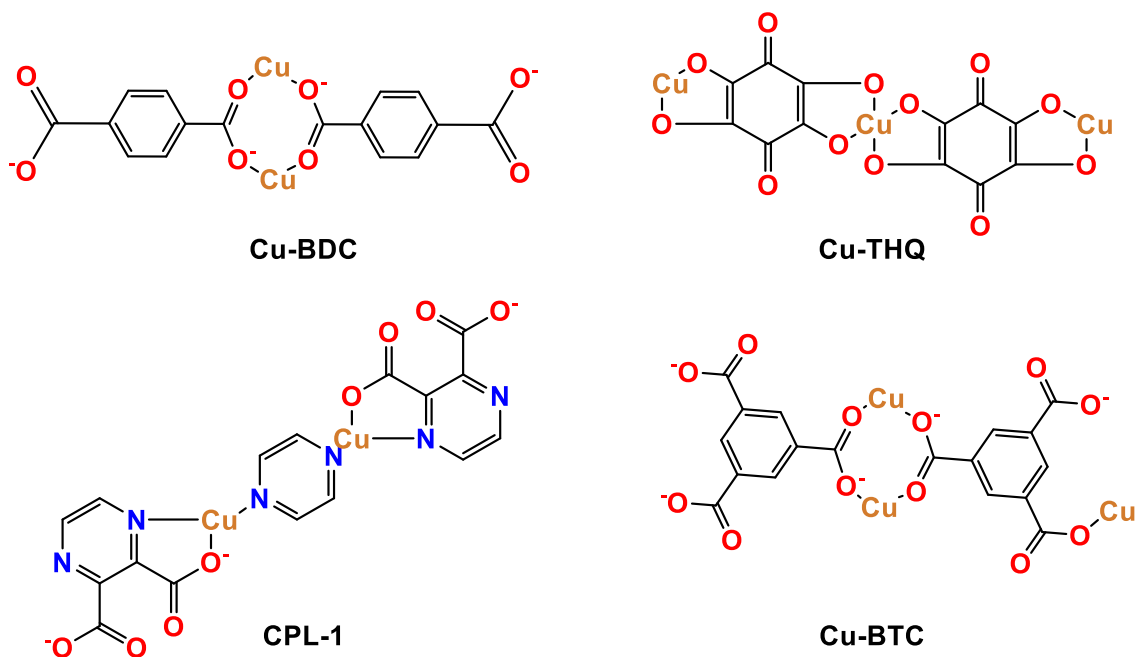


Figura 1.4 . Exemplos de CuMOFs: Cu-BDC, Cu-THQ, CPL-1 e Cu-BTC.<sup>23-26</sup>

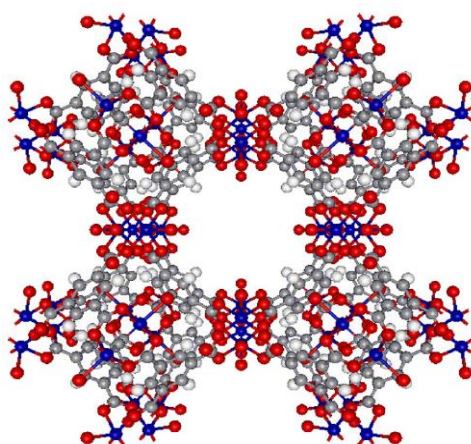
O presente trabalho destaca o estudo do composto já conhecido Cu-BTC, também denominado como  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , HKUST-1, MOF-199 ou Basolite C300 (vendido comercialmente) e explora métodos de síntese alternativos, como a mecanoquímica, com o propósito de o produzir da forma mais eficaz e eficiente, atendendo aos princípios da química verde.

Atualmente, a comercialização do composto Basolite C300 é da responsabilidade de empresas como a BASF via Sigma-Aldrich (Alemanha), MOF Technologies Ltd. (Reino Unido), Strem Chemicals Inc. (Estados Unidos da América), MOFapps (Noruega) e Promethean Particles (Reino Unido), que o efetuam com valor económico bastante acrescido.<sup>27</sup>

A rede metalo-orgânica  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , foi reportada primordialmente por Chui *et al.* em 1999, preparada pelo método tradicional solvotermal, utilizando como fonte metálica o sal nitrato de cobre trihidratado  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  e  $\text{H}_3\text{BTC}$ =benzeno-1,3,5-ácido

tricarboxílico como ligando, a 180 °C, durante 12 horas. Foi utilizada uma mistura de 50:50 (V/V) de água/etanol e o respectivo rendimento foi de ca. 80%.<sup>26</sup>

O produto final (figura 1.5), de cor azulada  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , com a fórmula molecular de  $\text{Cu}_3\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_{15}$ , foi dos primeiros materiais porosos a ser reportado na literatura e é uma das redes metalo-orgânicas escolhida para diversas funcionalidades. O crescente interesse por este composto deve-se a algumas das suas particulares características, em especial, à sua ampla área superficial, elevado volume de poros e grande estabilidade química e estrutural sobre a absorção/dessorção da água. Uma outra particularidade do HKUST-1 é a forma como este permite a ligação com as moléculas de água, possibilitando a sua coordenação a centros insaturados de Cu(II).<sup>28,29</sup>



**Figura 1.5** - Estrutura cristalina do composto  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$ .<sup>20</sup>

Por norma, os materiais com a estrutura  $\text{M}_3(\text{BTC})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [ $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$  e  $\text{H}_3\text{BTC}$ ] exibem uma área superficial moderada, mesoporosidade, estabilidade hidrotérmica e sítios ativos com elevada importância para estudos catalíticos posteriores.<sup>17</sup> Os ácidos carboxílicos comportam-se como ácidos de Brønsted e os iões Cu(II) como ácidos de Lewis. Como a estrutura possui um número elevado de grupos carboxilatos, alguns destes são protonados e contribuem para a sua atividade catalítica.<sup>30</sup>

Trata-se de um polímero de coordenação neutro, composto por unidades cúpricas diméricas de carboxilato, em que os iões metálicos de cobre(II) se ligam a quatro (pontos de extensão) ligandos derivados do  $\text{H}_3\text{BTC}$ , formando uma estrutura octaédrica conhecida como *paddle-wheel* (unidade primária de construção). Ao conjunto das unidades primárias existentes é possível a formação da unidade secundária de construção (*SBU*), que é constituída por um sistema cúbico de faces centradas, com uma simetria  $Fm-3m$  e múltiplos poros, em três dimensões (3D).<sup>20,26,31</sup> Contém três tipos

de poros, onde os dois mais largos penetram a estrutura em 3 dimensões e estão conectados a uma janela de poros de ca. 6 Å de diâmetro.<sup>30</sup>

Pode ser caracterizado por diversas técnicas, como a difração de raios-X (XRD), espectroscopia de infravermelhos (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrónica de varrimento (SEM), voltametria cíclica, Brunauer–Emmett–Teller (BET), sendo algumas delas discutidas em pormenor posteriormente.<sup>26,28,32</sup>

Geralmente, a síntese do composto em estudo apenas permite que se forme a rede  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , no entanto Schlensinger *et al.* reafirmaram a possibilidade de serem obtidos outros quatro compostos:  $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]$  e  $[\text{Cu}(\text{HBTC})(\text{H}_2\text{O})_3]$ .<sup>33</sup>

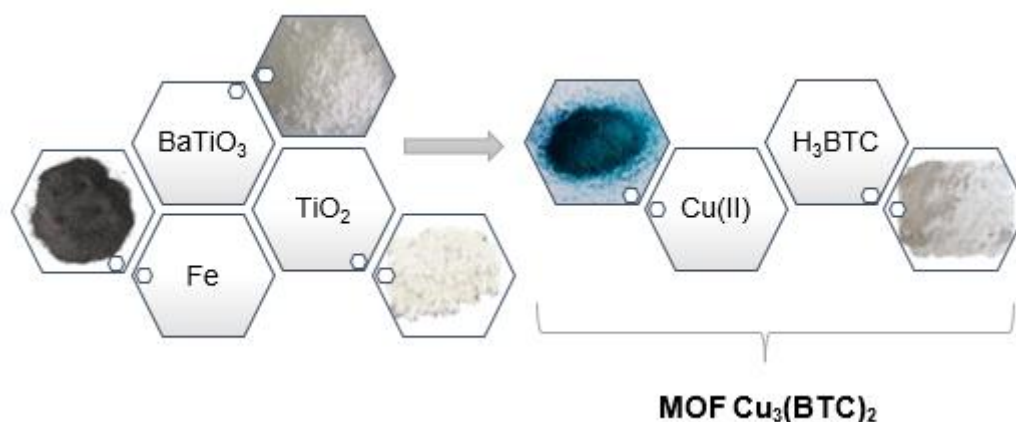
O facto de um dos reagentes possuir água na sua estrutura e/ou haver adição de pequenas quantidades de solvente (*liquid-assisting grinding*) possibilita a obtenção de melhores padrões de difração e consequentemente cristais mais definidos.<sup>34,35</sup> Maior cristalinidade vai implicar melhores áreas superficiais específicas, implicando adaptações melhoradas face às possíveis aplicações deste composto.<sup>35</sup>

O grupo de investigação de Remya e Kurian<sup>21</sup> percebeu que utilizando acetato de cobre como material de partida, ao contrário de nitrato de cobre, permitia a obtenção do MOF  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  com melhores rendimentos. A utilização de nitrato de cobre como material de partida levou à deteção da presença de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , um subproduto indesejável da reação.<sup>33,35,36</sup> Outra vantagem da utilização de acetato, ao invés de nitrato, são os próprios produtos da reação (ácido acético e água) que possuem menores níveis de toxicidade. Pelo contrário, se fosse utilizado o nitrato de cobre como um dos reagentes obtinha-se ácido nítrico, composto mais prejudicial ao meio ambiente.

A síntese tradicional destes compostos acarreta determinados inconvenientes como longos tempos reacionais, grandes quantidades de solventes orgânicos e altas temperaturas, pelo que o desenvolvimento de novos procedimentos está em constante evolução.<sup>35</sup> Posteriormente, estas metodologias serão discutidas.

Embora a síntese do  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  já tenha sido reportada na literatura, a inclusão de aditivos nesta rede metalo-orgânica ainda é um tópico emergente. Assim sendo, substâncias como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ )<sup>37</sup> ou o óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )<sup>38</sup> são dos poucos exemplos já reportados. Deste modo, o intuito do presente trabalho passou pela incorporação de outras fontes metálicas, como o ferro, o titânio e o bário, na rede

$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  assim como o estudo complementar do desempenho catalítico destes novos compósitos (figura 1.6).



**Figura 1.6** - Substâncias usadas como aditivos metálicos (dióxido de titânio, titanato de bário e filamentos de ferro) no composto  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ .

Escolheram-se materiais como filamentos/limalhas de ferro, dióxido de titânio e titanato de bário, pela conhecida forma como respondem a determinados *inputs* de energia, nomeadamente a indução eletromagnética, a fotocatalise e o aquecimento por ultrassons, respetivamente.

O efeito da indução eletromagnética foi estudado recorrendo a uma placa de indução, sendo que o seu funcionamento está relacionado com a geração de corrente elétrica induzida por variação do fluxo magnético de bobinas circulares existentes no seu interior. Esta corrente elétrica interage com o material ferroso assente na placa, libertando-se calor (Efeito de Joule), permitindo o aquecimento da mistura reacional de uma forma mais segura e eficiente.<sup>39</sup> Materiais ferromagnéticos (como o ferro, níquel ou o cobalto) alteram exponencialmente o campo magnético existente, daí o interesse em explorar a incorporação de filamentos de ferro na estrutura  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ .

Outro aditivo escolhido foi o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), devido às suas excelentes propriedades fotocatalíticas. Este composto, devido à sua estrutura cristalina, é ativado através de radiação ultravioleta (UV). A combinação da rede metalo-orgânica com o  $\text{TiO}_2$  pode revelar-se interessante e mais uma vez promover a performance catalítica dos materiais.

Por último, recorreu-se ao titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) e este trata-se de um composto cerâmico, com estrutura cristalina e propriedades piezoelétricas únicas. A piezoelectricidade baseia-se na habilidade que alguns cristais têm em gerar uma carga elétrica quando são submetidos a determinadas pressões mecânicas.<sup>40</sup> A dissipação

dessa corrente pelo material é feita pelo efeito de Joule, o que se traduz num aumento da temperatura do meio onde a carga é dissipada. A mecanoquímica, nomeadamente a técnica de *ball milling*, surge com potencial para ser a técnica ideal para originar alterações estruturais neste tipo de materiais e espera-se que afete, de forma muito positiva, o rendimento reacional.

#### 1.2.4. Redes metalo-orgânicas de zinco (ZnMOFs)

Da mesma forma que muitas são as redes metalo-orgânicas referenciadas com cobre como centro ativo, o mesmo acontece para compostos de zinco. Tanto o cobre como o zinco são fontes metálicas bastante utilizadas, quer devido ao baixo custo associado como também pelo facto de terem boa capacidade de coordenação.<sup>41</sup> De entre as várias possibilidades de compostos demonstram-se, como exemplo, as redes MOF-5<sup>11</sup>, IRMOF-3<sup>42</sup> e ZIF-8<sup>14</sup> na figura 1.7.

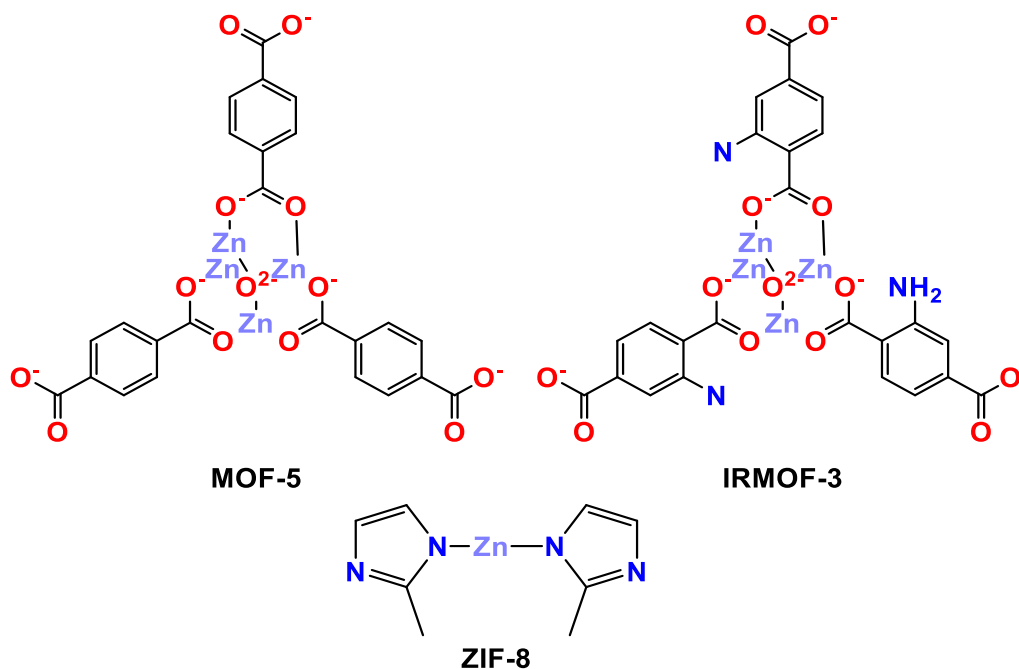
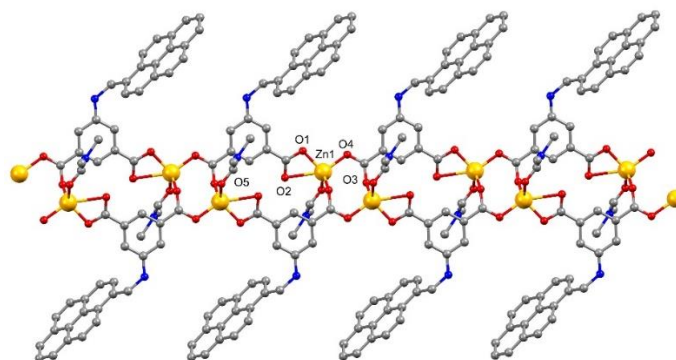


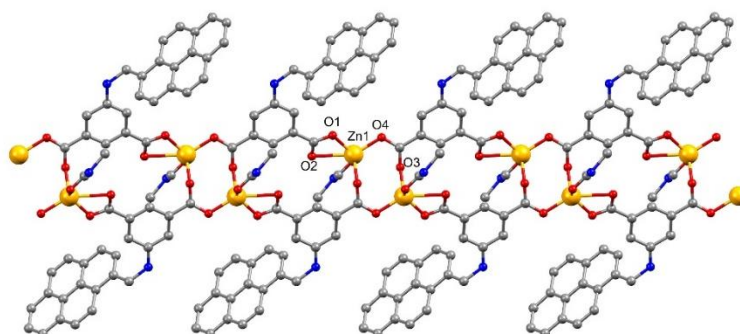
Figura 1.7 - Exemplos de ZnMOFs: MOF-5, IRMOF-3, ZIF-8.<sup>11,14,42</sup>

Neste trabalho foram estudados os compostos  $[Zn(L1)(DMF)]_n$ ,  $[Zn(L1)(NMF)]_n$ ,  $[Zn(L1)(4,4'-Bipy)]_n$ ,  $[Zn(L2)(DMF)(H_2O)_2]_n \cdot n(H_2O)$  e  $[Zn_2(L2)_2(DMF)(MeOH)]_n$  [DMF = dimetilformamida e NMF = metilformamida]. Todos estes compostos foram preparados pelo método solvotermal recorrendo a diferentes tipos de solventes para cada síntese e, posteriormente, caracterizados por análise de difração raios-X de cristal único (*Single Crystal*). Graças a esta técnica de caracterização foi possível observar que estes compostos apresentam estruturas poliméricas de 1D, 2D e 3D.

O primeiro (figura 1.8) e segundo composto (figura 1.9),  $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{DMF})]_n$  e  $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{NMF})]_n$ , cristalizam no mesmo grupo espacial triclínico P-1 e têm estruturas similares *double chain* a uma dimensão (1D). A única diferença observada entre eles reside nos diferentes solventes utilizados. Os centros de zinco(II), para ambos os compostos, possuem uma geometria distorcida de pirâmide quadrangular. Pode afirmar-se ainda que estes compostos de zinco são um bom exemplo de isómeros pseudo-supramoleculares.

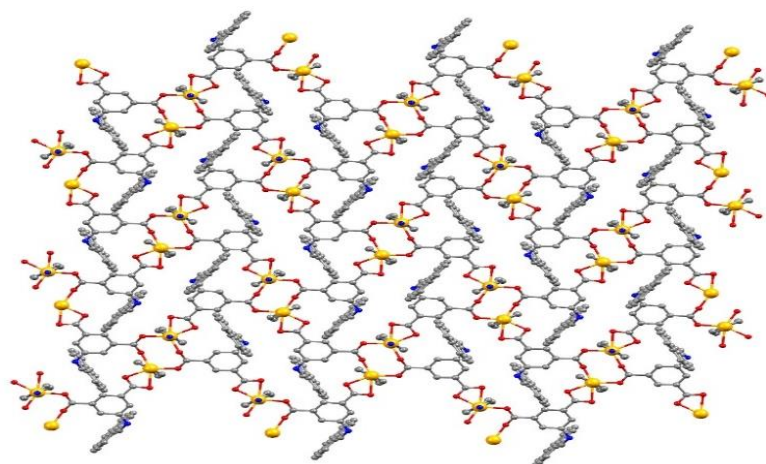


**Figura 1.8** - Estrutura 1D do  $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{DMF})]_n$ .



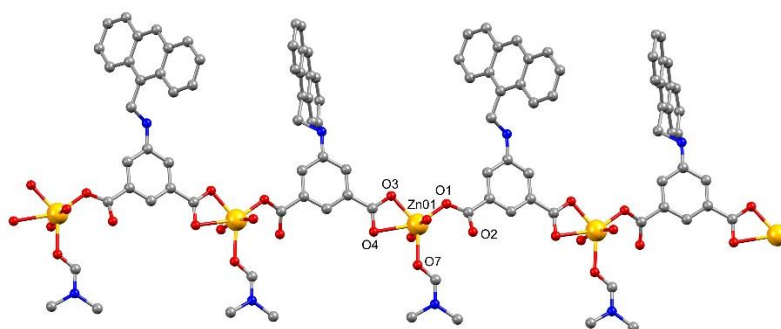
**Figura 1.9** – Estrutura 1D do  $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{NMF})]_n$ .

No que diz respeito ao terceiro composto,  $[\text{Zn}(\text{L1})(4,4'\text{-Bipy})]_n$ , este cristaliza num grupo espacial  $P2_1/c$  monoclinico e o centro metálico de zinco(II) apresenta uma geometria distorcida de coordenação octaédrica (figura 1.10).

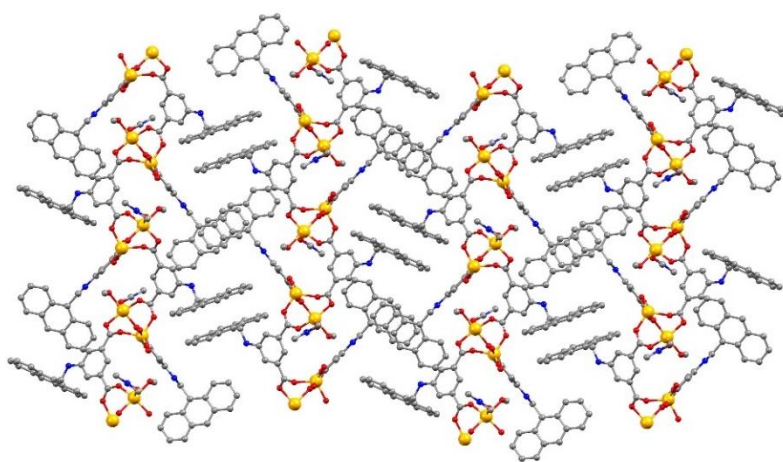


**Figura 1.10** - Estrutura 3D do  $[Zn(L1)(4,4'-Bipy)]_n$ .

Os compostos  $[Zn(L2)(DMF)(H_2O)_2]_n \cdot n(H_2O)$  (figura 1.11) e  $[Zn_2(L2)_2(DMF)(MeOH)]_n$  (figura 1.12) possuem estruturas 1D e 2D, respetivamente. Para o  $[Zn(L2)(DMF)(H_2O)_2]_n \cdot n(H_2O)$ , o seu centro metálico de zinco(II) possui uma geometria distorcida octaédrica, enquanto o  $[Zn_2(L2)_2(DMF)(MeOH)]_n$  possui uma piramidal quadrangular.



**Figura 1.11** - Estrutura 1D do  $[Zn(L2)(DMF)(H_2O)_2]_n \cdot n(H_2O)$ .



**Figura 1.12** - Estrutura 2D do  $[Zn_2(L2)_2(DMF)(MeOH)]_n$ .

Os ligandos H<sub>2</sub>L1 e H<sub>2</sub>L2 presentes nos compostos mencionados, dizem respeito a aromáticos policíclicos e são, designadamente, o ácido 5-((pirenil-1-metil)amino)isoftálico e o ácido 5-((antraceni-9-metil)amino)isoftálico (previamente apresentados na figura 1.3).

É importante ter em consideração a constante tentativa no desenvolvimento de catalisadores com metais mais económicos e ambientalmente toleráveis que possam ser facilmente recicláveis ao mesmo tempo que exibem um elevado desempenho catalítico, de preferência, em condições reacionais suaves.<sup>43,44</sup>

Os compostos de zinco polinucleares têm sido alvo de uma atenção especial, quer devido às suas estruturas quer pelas suas propriedades catalíticas e biológicas, tendo-se notado que a utilização de MOFs de zinco(II), como catalisadores heterogéneos tem vindo a ter grande ênfase ao longo dos estudos.<sup>45</sup> Foram reportados diferentes MOFs de zinco(II) funcionalizados com grupos amida, que demonstraram ser eficazes na catálise de determinadas reações, nomeadamente na transesterificação, na condensação de Knoevenagel, cianossililação e também na reação de Henry.<sup>45</sup> Uma das muitas vantagens e propriedades cobiçadas destes materiais é que podem ser diretamente implementados centros ativos catalíticos (com grupos básicos ou ácidos) quer nos ligandos quer no centro metálico, tornando-os substâncias com carácter único para catálise heterogénea multifuncional.<sup>43-45</sup> Concretamente no caso dos catalisadores de zinco(II) suportados com grupos amida, foi possível perceber que os grupos amida são detentores do centro básico de Lewis e que o metal se trata do ácido.<sup>46</sup>

### **1.3. Métodos de síntese de redes metalo-orgânicas**

Desde a descoberta das redes metalo-orgânicas, vários foram os estudos a reportar diferentes vias para a obtenção destes compostos. Atualmente, a procura por condições menos agressivas e mais sustentáveis, como sínteses realizadas na ausência ou na presença de quantidades reduzidas de solventes, gama de temperaturas mais baixas e menores tempos de reação, tem sido alvo de estudos incansáveis.<sup>8,47</sup>

De uma maneira geral, os MOFs são sintetizados de forma relativamente simples o que possibilita a frequente alteração da sua estrutura conseguindo-se aperfeiçoar muitas das suas características, como a forma e tamanho de poros, o que confere uma versatilidade única aos compostos. Os tipos de ligações existentes tendem a sofrer modificações e há um reforço das suas propriedades térmicas e mecânicas, podendo sofrer ajustes e manipulações conforme a aplicação desejada.<sup>4,8,48,49</sup>

As vias mencionadas no presente trabalho vão desde as vias tradicionais, hidro/solvotermal, passando por algumas vias alternativas como a mecanoquímica, eletroquímica, com radiação micro-ondas e por ultrassons (figura 1.13).<sup>4</sup> A morfologia do cristal obtido está diretamente relacionada com as vias de preparação utilizadas.<sup>50</sup>



**Figura 1.13** – Apresentação das vias para sintetizar redes metalo-orgânicas (MOFs).

### 1.3.1. Método hidro/solvotermal

O método hidro/solvotermal é o método convencional mais comumente utilizado na síntese de MOFs. Este baseia-se, essencialmente, no desenvolvimento de reações químicas entre os constituintes orgânicos e inorgânicos, em recipientes fechados (autoclaves), sujeitos a grandes quantidades de solventes, temperaturas (<250 °C) e pressões mais agressivas durante longos períodos de tempo.<sup>8,47,51</sup>

A escolha do solvente é um dos parâmetros mais importantes na síntese das redes metalo-orgânicas e a sua capacidade de coordenação com os respectivos centros metálicos é, por conseguinte, decisiva na conceção destas substâncias. O primeiro solvente a ser testado passa sempre por ser a água, na medida em que é o solvente menos poluente e mais abrangente. Podem também usar-se solventes orgânicos puros ou misturas de solventes como o metanol, etanol, acetona, *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N,N*-dietilformamida (DEF), dimetilsulfóxido (DMSO), entre outros. Estas espécies estabelecem fracas interações com a estrutura da rede porosa, pelo que o seu desenvolvimento se torna mais simples e alcançável a temperaturas mais baixas, permitindo um fácil acesso aos seus poros por parte de outras moléculas.<sup>3</sup>

As elevadas temperaturas são responsáveis pela obtenção de cristais uniformes e bem definidos, no entanto, são com estes valores de temperatura que tendem a aparecer

algumas substâncias indesejáveis. Mais concretamente, no  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , as temperaturas elevadas promovem a formação de óxido de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), um subproduto da reação, pelo que é emergente a procura de soluções para este tipo de problemas.<sup>8,36,51</sup> Outro problema inerente a este método relaciona-se com a remoção das partículas de solvente dos poros do composto final, recorrendo-se a secagens a vácuo ou a diversas lavagens com solventes, como o etanol ou metanol.<sup>10</sup>

Vários são os exemplos reportados ao longo dos anos de sínteses destes compostos utilizando a via solvotermal e, como exemplo, em 2009 Seo e restantes investigadores conseguiram sintetizar o  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  com um rendimento de 95%. Neste estudo a síntese foi realizada durante 12 horas, a uma temperatura de 120 °C e com uma mistura água/etanol.<sup>52</sup> Em 2018, Pan *et al.* sintetizaram o composto tridimensional  $\text{Zn}_2(\text{bpabdc})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_n$ , com uma mistura de solventes DMF/água, e foi-lhes permitido obter 50% cristais de produto, a 75 °C, ao fim de 48 horas.<sup>53</sup>

No entanto, a procura por vias mais benignas ao ambiente tornou-se incessante e têm sido frequentemente usados como meios alternativos para a síntese destas redes. Algumas destas vias alternativas enunciam-se de seguida.

### 1.3.2. Método eletroquímico

A síntese de MOFs realizada pela via eletroquímica baseia-se na reação entre determinados iões metálicos e uma dissolução anódica, num dado solvente, tendo sido patenteada pela BASF e reportada pela primeira vez em 2005. A rede metalo-orgânica sintetizada foi o Cu-BTC, em ca. 150 minutos, onde placas de cobre foram usadas como ânodo e o tricarboxilato de benzeno foi usado como cátodo, em metanol.<sup>50,54,55</sup>

O seu objetivo passa pela dissolução do metal anódico numa célula eletroquímica permitindo o fornecimento de iões metálicos que estão a ser continuamente introduzidos no meio reacional através da dissolução anódica. Tanto os ligandos como os eletrólitos são adicionados conforme a necessidade.<sup>27,50</sup>

A grande vantagem deste método face à via solvotermal é a reação poder ocorrer a condições mais suaves e de forma bastante rápida. Graças ao facto de ser um processo contínuo e com ele ser possível obter elevados rendimentos, é muito cobiçado a larga escala.<sup>47</sup>

Em 2017, a rede porosa em estudo, HKUST-1, foi obtida por Pirzadeh e o seu grupo de colaboradores com um rendimento de aproximadamente 80%, usando a via

eletroquímica. O ensaio à temperatura ambiente teve a duração de 2h30min e demonstrou ter elevada cristalinidade e boa estabilidade térmica.<sup>56</sup>

### 1.3.3. Método sonoquímico

A sonoquímica é a área da química responsável por aplicar energia ultrassônica a uma mistura sendo a sua utilização já bastante frequente em síntese orgânica e de nanomateriais.<sup>50</sup>

A radiação ultrassônica define-se como vibrações cíclicas mecânicas com uma gama de frequências entre os 20 kHz e os 10 MHz.<sup>50</sup> Quando os ultrassons atingem a solução líquida criam-se, a elevadas pressões (ca. 500 atm) e temperaturas (maiores do que 5000 K), bolhas com determinados *hot spots* que promovem a reação química e a imediata formação de cristais.<sup>47,55,57</sup> Estas bolhas crescem conforme a pressão que está no seu interior, verificando-se uma acumulação de energia ultrassônica. Quando estas atingem o seu maior volume, acabam por se tornar instáveis e ao fim de algum tempo colapsam. Ao processo que engloba a formação das bolhas e seu conseqüente crescimento e colapso designa-se por cavitação e graças a ele há uma enorme libertação de energia associada, permitindo que a reação química ocorra.

Esta via permite a obtenção do composto final com rendimentos de maior valor e tamanhos de partículas inferiores, quando comparado com o método eletroquímico. Como método alternativo, os seus princípios passam por permitir uma rápida obtenção do produto de interesse, preferencialmente à temperatura ambiente e com elevada eficiência energética, causando menos prejuízo ao ambiente. Trata-se de uma via bastante recente e acessível e, atualmente, já foram publicados alguns estudos que confirmam a obtenção de MOFs, com elevados valores de rendimento, em curtos períodos de tempo.<sup>50</sup>

Em 2008,  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  foi sintetizado por Li *et al.* e pela primeira vez usando o método assistido por ultrassons.<sup>58</sup> No ano a seguir, os investigadores Nazmul e Sung sintetizaram o  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , com o auxílio de uma mistura de solventes etanol e DMF, à temperatura ambiente, durante 1 hora. Foi-lhes possível obter o composto com ca. 85% de rendimento, 0,29 cm<sup>3</sup>/g de volume de poros e 850 m<sup>2</sup>/g de área superficial.<sup>59</sup>

Em 2017, Witri *et al.* obtiveram o composto  $\text{Zn}_3(\text{BTC})_2$ , utilizando água destilada e etanol para dissolver os reagentes, com um rendimento de 99,99% ao fim de 90 minutos de reação.<sup>60</sup>

#### 1.3.4. Método assistido por micro-ondas

Tanto a síntese sonoquímica como a síntese assistida por radiação micro-ondas são técnicas bastante recentes, no que diz respeito à síntese desta classe de materiais. Foi aplicada, pela primeira vez por Ni *et al.*, em 2006, tendo sido sintetizados os compostos IRMOF-1, IRMOF-2 e o IRMOF-3 que demonstraram a eficácia desta via obtendo-se cristais de pequenas dimensões ao fim de alguns segundos.<sup>61</sup>

Com a síntese por micro-ondas há um maior controlo dos parâmetros reacionais e esta caracteriza-se essencialmente pelo rápido aquecimento, curtos tempos de síntese e baixo custo económico, o que se traduz em melhores resultados e reprodutibilidade.<sup>47</sup> Consta-se uma cristalização de forma mais rápida, obtenção de nanopartículas e uma melhoria em termos de pureza e seletividade dos compostos finais.<sup>47,52</sup> O seu modo de funcionamento baseia-se nas várias interações das ondas eletromagnéticas com as cargas elétricas (das moléculas de solventes ou iões), numa tentativa de se alinharem consoante o campo magnético. Ao aplicar uma determinada frequência, iniciam-se as colisões intermoleculares que aumentam a energia cinética do sistema e, consecutivamente a temperatura que dá lugar à reação química desejada. Há uma interação direta da radiação para com a solução, pelo que a reação se dá num curto espaço de tempo, com elevada eficiência energética.<sup>50,62</sup>

É de mencionar que as propriedades estruturais e físico-químicas dos produtos obtidos por esta via e pela hidrotermal são muito idênticas. O que distingue a síntese por radiação micro-ondas é o facto de as reações terem um menor tempo de duração, verificar-se a existência de fases seletivas (síntese seletiva de estruturas únicas através dos mesmos componentes) e notar-se uma redução significativa do tamanho dos cristais obtidos.<sup>8</sup>

Em 2010, Schlesinger *et al.* reportaram rendimentos de ca. 96% de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , usando uma mistura de etanol/água a 180 °C, em menos de uma hora de reação. O sólido final apresentou uma área superficial de 1206 m<sup>2</sup>/g e um volume de poros de 0,75 cm<sup>3</sup>/g.<sup>33</sup>

A síntese do HKUST-1, via micro-ondas, demonstra-se como sendo preferencial para a obtenção de um composto cristalino, com elevada pureza, volume de poros e rendimento, num curto espaço de tempo.

### 1.3.5. Método mecanoquímico

A via mecanoquímica foi a via escolhida para a síntese dos MOFs neste trabalho e baseia-se na moagem dos reagentes envolvidos, possibilitando a criação de determinadas pressões e temperaturas contributivas para a formação de energia mecânica. Esta energia, fornecida pelo próprio equipamento *ball milling* (moinho de bolas) ou procedendo à moagem manual (através de um almofariz e de um pilão) permite a rutura das ligações intramoleculares e conseqüente ocorrência da reação química pretendida.<sup>50</sup>

Os moinhos de bolas existentes podem ser de quatro tipos: vibratório, vertical, horizontal e planetário, tendo sido este último usado neste trabalho.

Dos métodos abordados anteriormente, este constitui a forma mais simples e sustentável para obter os produtos de interesse com elevada pureza e eficiência, sem a utilização de qualquer tipo de solvente (*solvent-free* ou com ínfimas quantidades deste). São utilizados reagentes mais acessíveis e económicos, e tempos de reação mais curtos.

A primeira vez que foi aplicada na síntese de materiais porosos foi em 2006, por Pichon *et al.*, sendo também bastante reconhecida em química sintética. Atualmente é empregue em síntese orgânica, química inorgânica do estado sólido, na síntese de polímeros, entre outras.<sup>50</sup>

A mecanoquímica permite a obtenção do produto desejado com rendimentos bastante elevados. O facto da reação envolver substâncias sólidas permite que o material final esteja em forma de pó pelo que poderá estar isento de alguns tratamentos *à posteriori*.<sup>63</sup> São escolhidos reagentes orgânicos com baixo ponto de fusão e sais metálicos hidratados, de preferência, com aniões de carácter básico.<sup>57</sup> Constatou-se que compostos cristalinos, com melhores rendimentos, eram obtidos quando se utilizava como material de partida acetatos ou carbonatos, resultando como subproduto reacional o ácido acético, facilmente removível por evaporação. A adição de pequenas quantidades de solvente (técnica *LAG*) mostrou-se como sendo bastante vantajosa, acelerando as reações, possivelmente devido ao aumento da mobilidade dos reagentes, e contribuindo para o aumento da cristalinidade do produto final.<sup>10</sup> Para o HKUST-1, o acetato de cobre(II) monohidratado [Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O] foi o precursor metálico eleito, o benzeno-1,3,5-ácido tricarbóxico (H<sub>3</sub>BTC) como ligando e pequenas quantidades de solvente associadas permitiram a obtenção de um composto cristalino com melhores

propriedades de adsorção e absorção.<sup>50</sup> Os solventes utilizados englobaram a *N,N*-dimetilformamida, a água e o etanol.

Em 2010, o grupo de investigadores de Yuan *et al.* sintetizou mecanoquimicamente o composto  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  num moinho de bolas sem qualquer solvente, com intervalos de tempo de 5 a 25 minutos e uma frequência mínima de 15 Hz (até 25 Hz).<sup>34</sup>

Todos os métodos abordados anteriormente correspondem a vias alternativas eficientes e eficazes no âmbito da produção de compostos como as redes metalo-orgânicas.

#### **1.4. Aplicações de redes metalo-orgânicas**

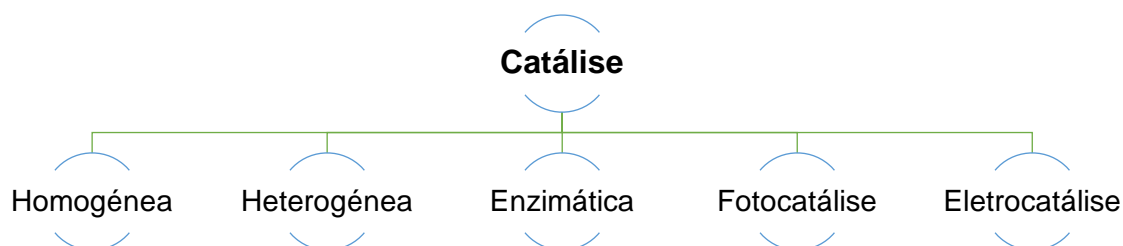
Estas redes cristalinas apresentam uma grande diversidade de aplicações nomeadamente no armazenamento de gases, adsorção e separação de gases leves ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ), catálise, biomedicina, sistemas de deteção, *drug delivery*, magnetismo, condutividade, fabrico de membranas, luminescência e na remoção de substâncias tóxicas da água e do ar, no entanto, neste estudo o foco remete apenas a uma delas, a catálise.<sup>4,6,10,47,64-66</sup> Os MOFs adaptam-se perfeitamente à catálise heterogénea devido à sua estrutura porosa alternada, o que lhes confere uma ótima e uniforme dispersão dos seus centros ativos, o que facilita o transporte de produtos ou substratos. O tamanho e a quantidade de poros destas redes são parâmetros manipuláveis, o que proporciona uma grande variedade de funcionalidades, em diversos tipos de reações.<sup>10,64,67</sup>

A catálise faz parte dos diversos processos englobados na área da Química, já bastante antiga e muito bem reconhecida, a partir da qual podem ser obtidos produtos químicos de grande interesse.<sup>68</sup> Estes são produtos de valor acrescentado e, por isso, essenciais à sociedade sendo possíveis de obter, neste caso, recorrendo à indústria química. Mais concretamente, ca. 90% dos processos químicos existentes necessitam da presença de um catalisador capaz de otimizar o processo, quer a nível económico (recursos e qualidade do produto) quer recorrendo a meios reacionais menos agressivos utilizando procedimentos mais ecológicos.<sup>69</sup>

A espécie catalítica interveniente é empregue no meio de uma reação química com o intuito de aumentar a sua velocidade, sem que seja consumida durante o processo (segundo a IUPAC, 1976). Assim, permite o incremento da produtividade e da seletividade da reação, ao mesmo tempo que a energia de ativação (ou seja, a energia necessária para seu o início) é reduzida, sem que se verifique qualquer alteração no seu equilíbrio químico.<sup>70,71</sup> A eficiência de uma substância catalítica está diretamente

relacionada com a forma como foi previamente preparada, influenciando *à posteriori* a estrutura e morfologia do composto.<sup>71,72</sup>

A catálise pode ter variadas designações conforme o tipo de catalisador e o meio envolvente, como se pode visualizar na figura 1.14.



**Figura 1.14** – Vários ramos da catálise.

No presente trabalho foi explorada a catálise heterogénea, que se destaca pela possibilidade de recuperação do catalisador, o que permite a sua posterior reutilização. Tanto o catalisador como o substrato necessitam de se encontrar em fases distintas, sendo frequente a utilização de catalisadores, no estado sólido, com determinados centros ativos (promotores da reação). Estes podem ser óxidos metálicos, zeólitos, materiais mesoporosos e de carbono, MOFs, COFs, catalisadores suportados, etc.<sup>71</sup>

A utilização de MOFs em catálise é bastante recorrente, nomeadamente na refinação do petróleo, fabrico de fibras e plásticos, indústria farmacêutica e alimentar e na redução da poluição atmosférica.<sup>69,72</sup> Mais concretamente, a sua aplicabilidade estende-se a reações de oxidação, condensação, acoplamento, nitração e hidrogenação.<sup>71</sup>

#### **1.4.1. Reações de oxidação de álcoois**

Atualmente, as reações de oxidação fazem parte, juntamente com as de polimerização, das reações mais exploradas em processos industriais. O notório interesse por este género de reações deve-se à elevada utilidade e funcionalidade dos produtos por elas originados, pois são importantes intermediários, em sínteses de alguns fármacos, agroquímicos, vitaminas e fragrâncias.<sup>73-75</sup>

O mecanismo de oxidação de álcoois permite a obtenção de aldeídos, cetonas ou até mesmo ácidos carboxílicos, dependendo dos reagentes e substratos utilizados.<sup>76</sup>

Ao mesmo tempo que são bem reconhecidas pela sua eficiência e seletividade, as reações tradicionais de oxidação também se destacam por aspetos menos positivos,



Em 2010, Figiel *et al.* estudaram a oxidação deste álcool secundário, relatando a produção de ca. 92% de acetofenona, na presença do complexo de cobre  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Hedea})_2(\text{N}_3)_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,25}$ . Para o efeito, foi aplicada uma solução de TBHP a 70% como oxidante, tendo a reação decorrido durante 30 minutos, a 80 °C, sob radiação micro-ondas, com uma potência de 10 W.<sup>83</sup>

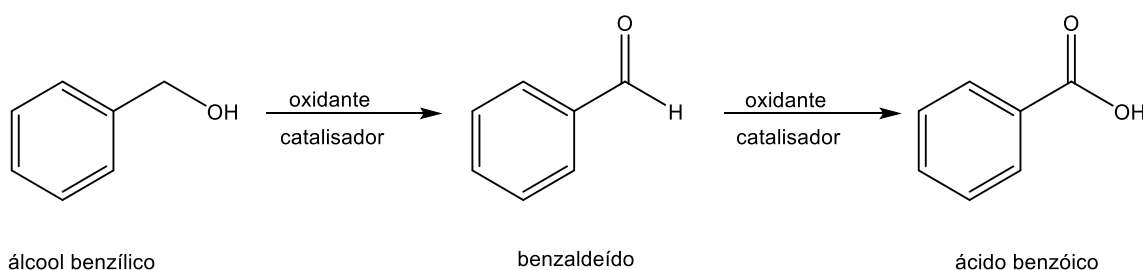
Em 2015, Gogoi e restantes investigadores, com a contribuição do complexo de Cu(II) imobilizado em nanosílica proveniente da casca do arroz, Cu@imina-nanoSiO<sub>2</sub>, foi-lhes possível obter um rendimento de 97% para a oxidação do substrato 1-feniletanol. A reação foi submetida a 50 °C, com *t*-BuOOH e em acetonitrilo, por 40 minutos.<sup>18</sup>

No ano seguinte, estudos efetuados por Karmakar *et al.*, revelaram rendimentos de ca. 98% na reação de oxidação peroxidativa (TBHP 70%) do 1-feniletanol, usando para o efeito uma rede metalo-orgânica de cobre  $\{[\text{Cu}(\text{L1})(\text{DMF})] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ , com H<sub>2</sub>L1=ácido 5-((piridina-4-ilmetil)amino)isoftálico. A reação foi assistida por radiação micro-ondas (5 W), a uma temperatura de 100 °C, durante meia hora.<sup>84</sup>

Mais recentemente, em 2019, estudos feitos pela equipa de Li da Universidade de Henan, na China, registaram um rendimento máximo de 97% de acetofenona produzida com um TOF de 9690 h<sup>-1</sup>. Estes estudos foram efetuados com recurso a um POMOF como catalisador, designadamente, o  $\text{H}[\text{Cu}^{\text{I}}_5\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pzc})_2(\text{pz})_{4,5}\{\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (também reconhecido como HENU-1), em que Hpzc=ácido carboxílico-2-pirazina e pz=pirazina, com *t*-BuOOH (1:3), acetonitrilo no meio reacional, a 60 °C, durante 3 horas.<sup>85</sup>

#### 1.4.1.2. Oxidação peroxidativa de um álcool primário

O álcool benzílico é usualmente utilizado como substrato modelo para a oxidação de álcoois primários, tendo como produtos o benzaldeído e o ácido benzóico (esquema 1.2).



**Esquema 1.2** - Oxidação do álcool benzílico a benzaldeído e ácido benzóico.

Tanto o benzaldeído como o ácido benzóico são considerados produtos de valor acrescentado, no entanto, o maior interesse está focado no benzaldeído pois trata-se

do aldeído aromático com maior importância e simplicidade. Este é um líquido transparente com uma ligeira cor amarelada, com odor a amêndoa amarga e pode-se encontrar em diversos tipos de plantas. O benzaldeído pode ser aplicado na indústria alimentar, farmacêutica, agroquímica, cosmética e perfumaria. No entanto, o seu principal foco é a indústria alimentar na medida em que se destaca por ser o maior constituinte de alguns óleos essenciais derivados de alguns caroços de fruta (como os pêssegos e alperces).<sup>86-89</sup>

Relativamente ao segundo composto obtido, o ácido benzóico, este trata-se de um ácido carboxílico aromático incolor que se encontra também presente em plantas e tecidos animais.<sup>86</sup> Este composto tem grande destaque na produção de fenol, fibras de *nylon* e resinas, no entanto, as suas aplicações ficam além destes dois, podendo ser igualmente útil noutros setores como a produção de conservantes e aromatizantes (alimentares), cosmética, têxteis, plastificantes, pesticidas, e produtos farmacêuticos.<sup>86,90,91</sup>

Com o passar dos anos, associado ao crescente interesse nesta reação de oxidação, vários estudos catalíticos foram reportados, utilizando catalisadores de cobre.

Em 2015, Martins *et al.* reportaram um rendimento de 99% e um TOF de 16,5 min<sup>-1</sup>, para a oxidação peroxidativa do álcool benzílico. Realizaram os ensaios catalíticos, sob radiação micro-ondas (10 W), com compostos de cobre [CuL(py)]<sub>2</sub> em que H<sub>2</sub>L=ácido 2-[(2-hidroxi-3-metoxifenil)metilideneamino] benzenosulfónico e py=piridina, e *t*-BuOOH a 100 °C, por 150 minutos.<sup>92</sup>

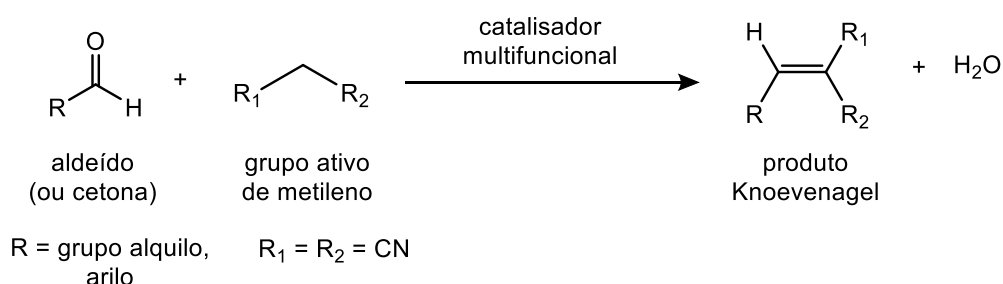
Posteriormente, em 2016, Kim *et al.* revelaram estudos com um dos catalisadores em foco, o Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>, sob condições solvotermiais, em conjunto com TEMPO/NMI, NMI=N-metilimidazol, oxidada com oxigénio molecular (O<sub>2</sub>), com acetonitrilo, a 70 °C, durante 9 horas, sendo possível obter-se 94% de produto.<sup>93</sup>

Mais recentemente, em 2020, Neves *et al.* divulgaram os seus resultados utilizando um silicato de cobre (SGU-29), com condições hidrotermais, e foi-lhes possível obter uma conversão máxima de 83%, com 29% de seletividade ao benzaldeído. Para o efeito utilizaram TBHP 70% como oxidante e acetonitrilo como solvente, a uma temperatura de 70 °C e durante 24 horas. Para além de testarem os efeitos da utilização de TBHP 70% como oxidante, também submeteram a mesma reação com peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e os melhores resultados obtidos, para o mesmo catalisador e restantes condições, foram de 7%, com 79% de seletividade ao benzaldeído.<sup>91</sup>

No mesmo ano, foram divulgados, por Santiago *et al.*, estudos com recurso a um polímero de coordenação  $[Cu(L)_2]_n$  baseado em 2-acetilfuranisonicotiniquidrazona sob condições suaves (70 °C e TBHP 70%), em que se atingiu *ca.* 25,9% e uma seletividade ao benzaldeído de *ca.* 34,9%, ao fim de 3 horas.<sup>19</sup>

#### 1.4.2. Reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel

Para além de se destacarem nas reações de oxidação, as redes metalo-orgânicas também se evidenciam noutras reações de interesse industrial, em particular, na reação de condensação de Knoevenagel cujos parâmetros reacionais têm vindo a ser otimizados. Referindo, em particular, a reação de condensação de Knoevenagel, esta foi introduzida no ramo da química orgânica, por volta de 1890, por Emil Albert Knoevenagel, um químico de origem alemã, que desempenhou um papel bastante significativo em áreas como a estereoquímica e a síntese heterocíclica. Os estudos realizados por Knoevenagel permitiram estabelecer uma nova reação, por modificação da já existente reação aldólica.<sup>94,95</sup> Hoje em dia, a reação de condensação de Knoevenagel é uma das reações mais proeminentes permitindo, de uma forma fiável e eficaz, a formação de novas ligações duplas carbono-carbono (esquema 1.3).<sup>95,96</sup>



**Esquema 1.3** - Reação da reação de Condensação de Knoevenagel.

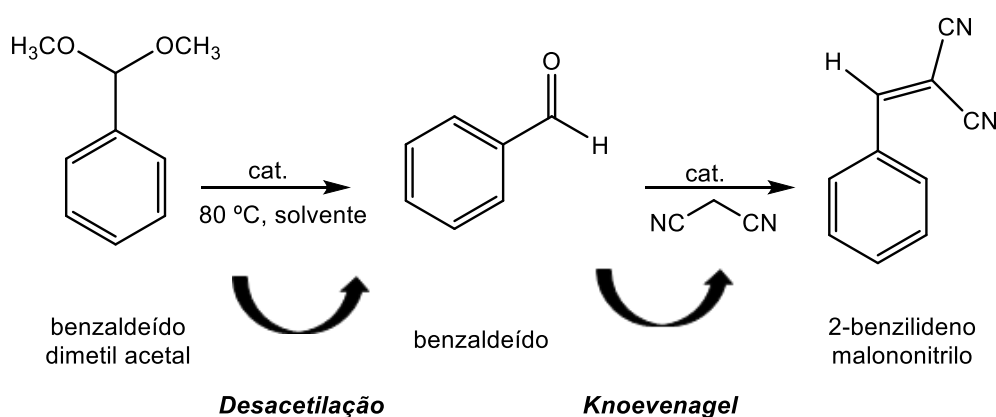
Simplificando, a reação de condensação de Knoevenagel diz respeito a uma adição nucleofílica, entre um grupo ativo de metileno e um composto carbonilo (cetona ou aldeído) por norma, na presença de um catalisador de natureza básica (como uma amina primária ou secundária), seguida de uma desidratação (por condensação). Os grupos de metileno referidos passam pelos que estão diretamente ligados a grupos nitro, ciano e acil.<sup>96</sup> A presença ou não de solvente orgânico no meio reacional é facultativa, dando-se sempre preferência, por motivos ambientais, à não utilização do mesmo.<sup>95-97</sup>

O catalisador, devido à sua reatividade com o aldeído ou cetona iniciais, é fundamental que tenha associado a si uma piperidina ou uma piridina.<sup>95,96</sup> No entanto, devido à sua toxicidade e à economia atómica, a utilização da piridina tem vindo a ser evitada preferenciando-se a piperidina ou outras bases igualmente fortes. Uma alternativa

bastante atrativa para esta reação são os catalisadores suportados por ácidos e bases, sendo possível a ativação simultânea de grupos eletrófilos e nucleófilos.<sup>97</sup> Materiais como as redes metalo-orgânicas são potenciais catalisadores para este tipo de reações, uma vez que lhes é conferida uma elevada versatilidade ao possuírem grandes áreas superficiais e o tamanho dos seus poros ser ajustável.<sup>98</sup>

Assim como as redes metalo-orgânicas, também os zeólitos, os líquidos iônicos (podendo funcionar como catalisadores ou como solventes), a sílica mesoporosa, óxidos metálicos e materiais de carbono têm sido fortemente utilizados como catalisadores heterogêneos na reação de condensação de Knoevenagel. A heterogeneização deste sistema catalítico tem sido tema de investigação e atenção por parte dos cientistas, uma vez que se torna possível a recuperação e reutilização do catalisador usado, a diminuição das quantidades de resíduos associados e a poupança de energia (pois não são necessárias temperaturas tão elevadas). Outro aspeto que mereceu a devida atenção foi a preferência por solventes e reagentes menos tóxicos e mais acessíveis, que auxiliem o desempenho da reação. Estes fatores contribuem muito positivamente para a diminuição do impacto ambiental da reação de Knoevenagel.<sup>95,97</sup>

No presente estudo, a condensação de Knoevenagel é o segundo passo de um processo em cascata, onde o primeiro remete a uma simples desacetilação, o que implica a remoção dos dois grupos acetal, ou seja, dos grupos protetores presentes no material de partida (esquema 1.4).



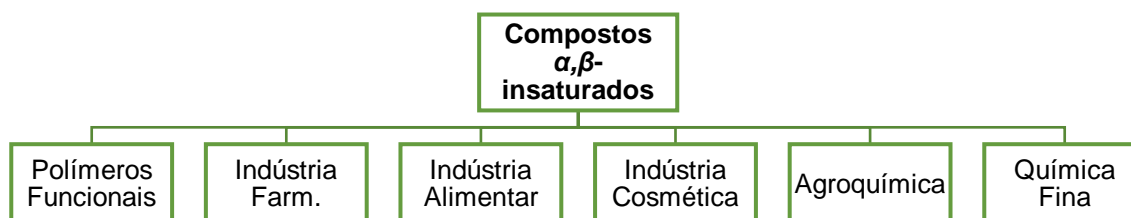
**Esquema 1.4** - Reação *one-pot* Desacetilação-Knoevenagel.

O conjunto reacional Desacetilação-Knoevenagel faz parte de uma panóplia de reações reconhecidas tipicamente como “cascata”, *tandem*, *one-pot* ou “efeito dominó”, envolvendo duas ou mais reações, num só passo. São catalisadas por determinadas substâncias multifuncionais, com diferentes classes de centros ativos (ácido-base) e capacidade para isolamento espacial de grupos antagonistas ácido-base.<sup>98,99</sup> O

catalisador em questão deve ser capaz de promover todas as reações inseridas no processo.<sup>46</sup>

As reações feitas em “cascata” permitem a intensificação dos processos químicos, e têm vindo a revelar-se bastante interessantes, na medida em que se pretende alcançar uma maior produtividade, com a mobilização mínima de recursos. Desta forma, consegue-se reduzir o número de estágios de determinada síntese, minimizar a utilização de solventes e reagentes (o que por sua vez implica menos gastos), a redução de resíduos e do consumo energético associado, pois a reação é efetuada num menor número de etapas. Estas reações possuem elevada seletividade e não são necessários processos como a purificação e/ou separação dos seus subprodutos intermediários. Todos estes fatores fazem com que estas reações tornem todo o processo mais simples, mais económico, designando-se como “verdes” e, por conseguinte, muito mais sustentáveis.<sup>45,98,99</sup>

O produto final desta condensação é um composto  $\alpha,\beta$ -insaturado, extensivamente utilizado como intermediário-chave na síntese de produtos naturais, compostos bioativos, fragrâncias, aromatizantes, cosmética, química fina, farmacêutica, alguns polímeros e até pesticidas (figura 1.15).<sup>96,97</sup>



**Figura 1.15** - Algumas das aplicações dos compostos  $\alpha,\beta$ -insaturados.

O ácido cinâmico, é um dos possíveis compostos insaturados concebidos por esta reação, possibilitando a posterior formação de compostos notáveis em áreas já referidas anteriormente.<sup>96,97,100</sup> Em particular, os compostos derivados do produto benzilideno malononitrilo (BMN), costumam ser empregues como prestigiosos intermediários em várias sínteses no ramo da Química Orgânica, salientando as suas notórias propriedades anticancerígenas, antibacterianas e antifúngicas. Estas qualidades refletem-se bastante na indústria farmacêutica e na Medicina.<sup>101</sup> A cumarina e os seus respetivos derivados remetem a outro exemplo de aplicabilidade da reação de condensação de Knoevenagel. Estes compostos são utilizados, de forma abrangente, em diversas indústrias como a farmacêutica e a cosmética. Outro interessante aspeto

desta reação é a possibilidade dos produtos, por ela originados, serem usados como substratos para catálise assimétrica.<sup>100</sup>

Na literatura, é possível encontrar diversos estudos catalíticos com redes metalo-orgânicas utilizadas como catalisadores neste tipo de reação, algumas inclusive com catalisadores de cobre e de zinco. Pela pesquisa efetuada e concretamente nesta reação em cascata, não foi possível identificar muitas sínteses com compostos de cobre, no entanto, encontram-se muitos exemplos com outro tipo de metais, nomeadamente com zinco.<sup>45,46</sup>

Em 2018, Pourshojaei *et al.* utilizaram *silica sodium carbonate nanoparticles*, na preparação de acetatos arilidenos malononitrilos/metilciano ou etilciano, onde obtiveram 88% de produto final, ao fim de 2 horas, com 2 mol % de catalisador. Utilizou-se MeCN (10 mL) como solvente e a mistura foi submetida a radiação ultrassónica a uma temperatura de 70 °C.<sup>102</sup>

Posteriormente, Gao *et al.* desenvolveram um catalisador bifuncional do tipo *core-shell* MOF@COF (PCN-222-Co@TpPa-1) e submetem-no à reação em cascata de desacetilação-Knoevenagel, sob atmosfera de azoto, com DMSO-d<sub>6</sub> a 50 °C, durante 10 horas. Foi-lhes possível obter um rendimento de 99,3% referente ao 2-benzilidenomalononitrilo.<sup>103</sup>

Em 2020, Karmakar *et al.* utilizaram compostos metalomacrocíclicos binucleares de zinco(II) como os  $[Zn_2(L)_2(H_2O)_4] \cdot 2(H_2O) \cdot 6(DMF)$  e  $[Zn_5(L)_4(OH)_2(H_2O)_4]_n \cdot 8n(DMF) \cdot 4n(H_2O)$  [ $H_2L = \text{ácido } 4,4'\text{-}((\text{piridina-2,6-dicarbonil})\text{bis}(\text{azanedil}))\text{dibenzóico}$ ], em que a sua atividade catalítica foi bastante melhorada com a aplicação de radiação ultrassónica (quando comparada com a radiação micro-ondas e com o aquecimento convencional) chegando a atingir 98% e 99% do produto 2-benzilidenomalononitrilo, respetivamente, em 2 horas a 80 °C e com DMF (0,5 mL).<sup>45</sup>

Utilizar um método verde como a mecanoquímica para a síntese dos compostos Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> e a estes associar outras espécies precursoras foi o objetivo proposto para a construção das redes metalo-orgânicas abordadas no próximo capítulo.

## **2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CuMOFs**



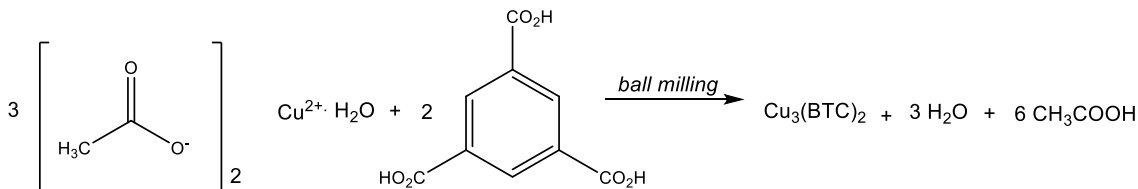
## 2.1. Preâmbulo

Neste capítulo descrevem-se as sínteses, por mecanoquímica, já reportadas na literatura<sup>34</sup>, dos diversos compostos de cobre(II) em estudo, bem como as suas respetivas caracterizações, através da Difração de raios-X de pós, Análise Elemental/ICP (Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplada Indutivamente) e Espectroscopia de Infravermelhos FT-IR ATR (Refletância Total Atenuada).

## 2.2. Síntese de redes metalo-orgânicas (CuMOFs)

### 2.2.1. Síntese de CuMOFs

A rede metalo-orgânica selecionada para o estudo consistiu no  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  e o seu interesse remeteu à facilidade com que é possível sintetizá-la e pela sua fácil purificação mantendo, inerentemente, o processo mais sustentável. Este composto, obtido através de um moinho de bolas planetário, dá origem à rede  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  obtida por adição de acetato de cobre(II) monohidratado (3 mmol) e benzeno-1,3,5-ácido tricarboxílico (2 mmol) (esquema 2.1).



**Esquema 2.1** - Síntese mecanoquímica do  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . Adaptado da referência 34.

As matérias-primas referidas são inseridas num reator e submetidas a diferentes intervalos de tempo, obtendo-se um composto final de cor azul-turquesa. Efetuou-se a variação do solvente (água, etanol e dimetilformamida), da quantidade (1 ou 2 mL) e do tempo de reação (30 ou 60 minutos), como descrito na tabela 2.1.

A escolha destes solventes teve por base as diversas solubilidades dos materiais de partida, tendo como objetivo a sua máxima dissolução. O sal de cobre mostrou ser solúvel nos três solventes, enquanto o ligando apenas se dissolveu em etanol e em *N,N*-dimetilformamida. A dimetilformamida destaca-se pelo seu elevado ponto de ebulição,  $\approx 153 \text{ }^\circ\text{C}$ , e por um ser um solvente polar aprótico capaz de aceitar prótons dos materiais ácidos e dissolver uma grande gama destes.

**Tabela 2.1** - Condições de síntese para os vários catalisadores CuMOFs.<sup>a</sup>

Designação catalisador	Solvente	Tempo (min)
CuMOF	-	60
CuMOF-H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O (1 mL)	
CuMOF_30min	-	30
CuMOF_30min-H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O (1 mL)	
CuMOF-2DMF	DMF (2 mL)	60
CuMOF-2EtOH	EtOH (2 mL)	
CuMOF-2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O (2 mL)	

<sup>a</sup> Condições de síntese: acetato de cobre(II) monohidratado (Cu(OAc)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O), (3 mmol, 600 mg); benzeno-1,3,5-ácido tricarbóxico (H<sub>3</sub>BTC), (2 mmol, 420 mg); moinho de bolas planetário, rotação: 900 rpm (15 Hz), 5 esferas de aço.

Todos os compostos obtiveram a estrutura Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>, apenas com a exceção do CuMOF-2DMF. Neste caso, verificou-se que a sua estrutura final não correspondia a Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>, mas sim a Cu<sub>2</sub>(BTC)<sub>3</sub>.

### 2.2.2. Síntese de CuMOFs com aditivos metálicos

Otimizadas as condições (60 minutos, sem solvente e por *ball milling*), foram sintetizados os compostos de cobre com aditivos metálicos. O processo de síntese destes compostos é igual ao mencionado anteriormente (capítulo 2.2.1), com a particularidade de serem incorporadas outras espécies metálicas (limilhas de ferro, dióxido de titânio e titanato de bário), no composto base CuMOF, sem se recorrer a qualquer espécie de solvente, com o intuito de respeitar a sustentabilidade do processo (tabela 2.2).

Como já mencionado no capítulo 1.2.1, o recurso a estes aditivos permite melhorar a *performance* catalítica do composto Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>, destacando-se em diferentes métodos de aquecimento.

**Tabela 2.2** - Condições de síntese para os vários catalisadores CuMOFs com aditivos metálicos.<sup>a</sup>

Designação catalisador	Aditivo	Tempo (min)
CuMOF/Fe	Ferro (55,85 mg)	60
CuMOF/TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio (200 mg)	
CuMOF/BaTiO <sub>3</sub>	Titanato de bário (200 mg)	

<sup>a</sup> Condições de síntese: acetato de cobre(II) monohidratado (Cu(OAc)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O), (3 mmol, 600 mg); benzeno-1,3,5-ácido tricarbóxico (H<sub>3</sub>BTC), (2 mmol, 420 mg); moinho de bolas planetário, rotação: 900 rpm (15 Hz), 5 esferas de aço.

Todos os compostos com aditivos metálicos obtiveram a estrutura pretendida,  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , tendo-se recorrido a várias técnicas de caracterização como a Difração de raios-X de pós, Análise Elemental/ICP e Espectroscopia de Infravermelho FT-IR ATR, que serão abordadas de seguida.

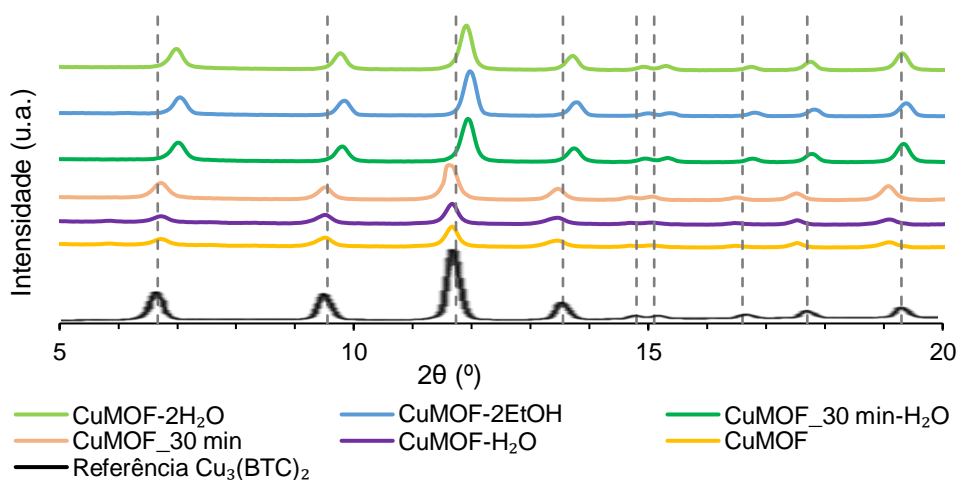
## **2.3. Caracterização de redes metalo-orgânicas (CuMOFs)**

### **2.3.1. Caracterização por Difração de raios-X de pós**

A técnica de difração de pós através da radiação raios-X, permite obter um padrão de difração de forma rápida, devido à incidência dos raios-X numa fase sólida preferencialmente cristalina. Cada substância cristalina dá origem a um padrão de difração único, funcionando, portanto, como uma impressão digital desta mesma substância.<sup>104</sup> Com isto é possível obter-se a estrutura do composto, identificando os difratogramas e, por comparação com a literatura e com um algoritmo de correspondência, torna-se possível identificar o composto em análise.<sup>105</sup>

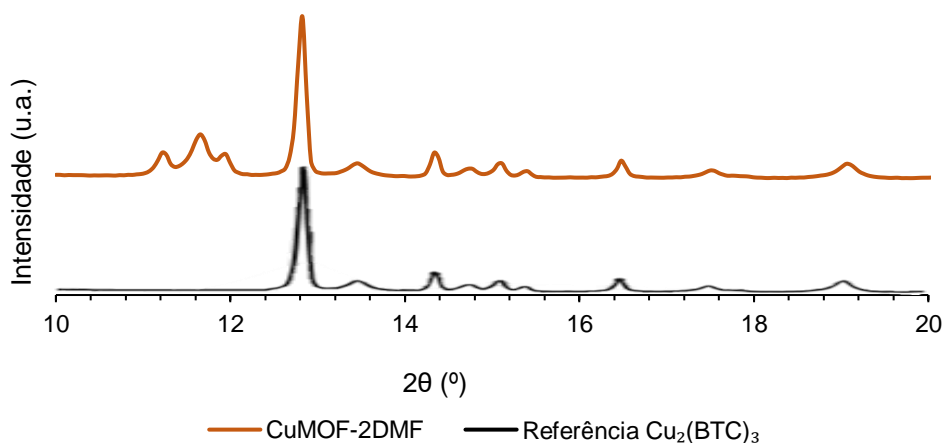
Numa primeira instância, e na figura 2.1, estão ilustrados os difratogramas correspondentes aos compostos formados sem aditivos metálicos (CuMOF, CuMOF- $\text{H}_2\text{O}$ , CuMOF\_30min, CuMOF\_30min- $\text{H}_2\text{O}$ , CuMOF-2EtOH e CuMOF-2 $\text{H}_2\text{O}$ ). Por comparação com a literatura pode-se verificar a semelhança de vários picos de difração nomeadamente em  $2\theta = 6,7^\circ$ ,  $9,6^\circ$  e  $11,7^\circ$  correspondendo a (200), (220) e (222), bem como alguns outros picos característicos em  $13,6^\circ$  (400),  $14,8^\circ$  (331),  $15,1^\circ$  (420),  $16,6^\circ$  (422),  $17,7^\circ$  (333) e  $19,3^\circ$  (440), todos correspondentes a  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ .<sup>36,104,106-109</sup>

As intensidades de difração dos picos correspondentes têm algumas diferenças, nomeadamente entre as amostras preparadas apenas no estado sólido e as produzidas com auxílio de uma quantidade mínima de solvente, 1 ou 2 mL (*Liquid Assisted Grinding*). No entanto, em todas as amostras é possível notar a presença dos picos característicos correspondentes a  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . Desta forma, pode-se concluir que, independentemente do tipo e da quantidade de solvente escolhido (água ou etanol) e do tempo da reação (30 ou 60 minutos), se obtém a estrutura mais estável para este composto.



**Figura 2.1** – Difratomogramas obtidos para os diferentes catalisadores, sem aditivos metálicos, com a respectiva referência para  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ .<sup>107</sup>

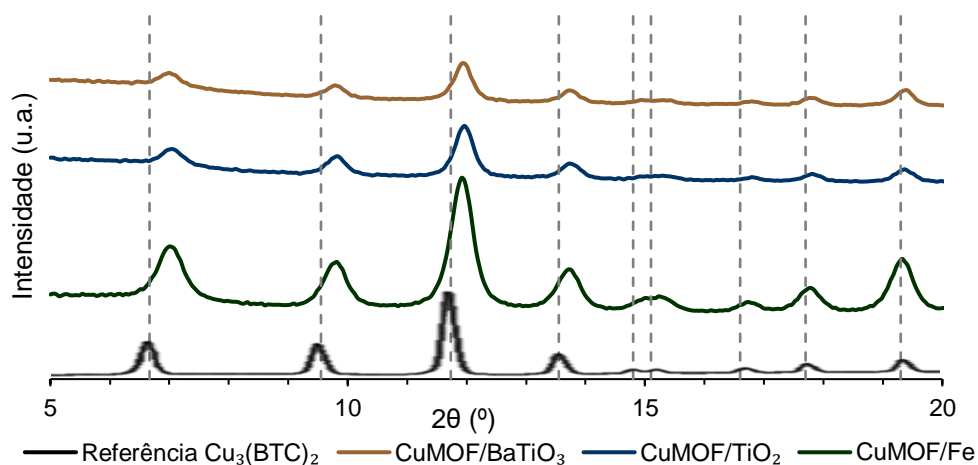
Na figura 2.2 encontram-se os difratogramas correspondentes a CuMOF-2DMF e à referência<sup>107</sup>, de forma a corroborar que o composto obtido segue a estrutura  $\text{Cu}_2(\text{BTC})_3$ . É importante referir que mais testes necessitam de ser efetuados para a otimização deste composto que não era o alvo inicial do estudo desenvolvido durante o trabalho.



**Figura 2.2** – Difrátograma obtido para o catalisador CuMOF-2DMF com a respectiva referência para  $\text{Cu}_2(\text{BTC})_3$ .

No que diz respeito aos compostos com aditivos, os seus difratogramas encontram-se na figura 2.3, e é possível compreender que se tratam, todos eles, do composto  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . Estas conclusões são possíveis de efetuar uma vez que, quando comparados com a referência, as semelhanças entre eles são visíveis. Em todos os casos em que um aditivo foi adicionado, verificou-se uma ligeira perda de intensidade e definição dos picos de difração, o que é indicativo da perda de cristalinidade da amostra. Este resultado não é inesperado, já que a pressão mecânica exercida pelas esferas da amostra, que contêm mais do que um tipo de metal, tem uma dureza diferente e permite

assim a possibilidade de pulverizar os constituintes de um modo diferente do que acontece quando estão apenas presentes o acetato de cobre(II) monohidratado e o benzeno-1,3,5-ácido tricarboxílico.

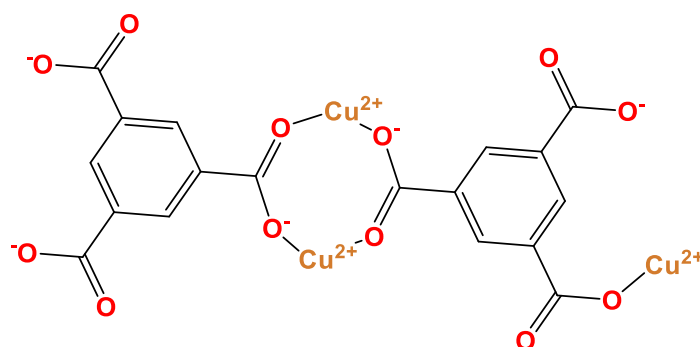


**Figura 2.3** - Difratogramas obtidos para os diferentes catalisadores, com aditivos metálicos, com a respectiva referência para  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ .<sup>107</sup>

### 2.3.2. Caracterização por Análise Elementar/ICP

Outra técnica de caracterização utilizada neste trabalho foi a análise elementar que permite identificar e quantificar os elementos químicos, de carácter orgânico, que fazem parte de determinado composto. Para além da quantificação elementar, é necessária também a quantificação de espécies metálicas na amostra, e esta é feita através do ICP (espectrometria de emissão atómica por plasma acoplada indutivamente). Esta técnica foi aplicada a apenas cinco catalisadores, nomeadamente, o  $\text{CuMOF}-2\text{H}_2\text{O}$ , o  $\text{CuMOF}-2\text{DMF}$  e, por fim, os três catalisadores que têm incorporado os aditivos  $\text{CuMOF}/\text{Fe}$ ,  $\text{CuMOF}/\text{TiO}_2$  e  $\text{CuMOF}/\text{BaTiO}_3$ . Os resultados obtidos encontram-se descritos nas tabelas 2.3 e 2.4, assim como os dados teóricos referentes aos compostos  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  e  $\text{Cu}_2(\text{BTC})_3$ . Comparando os resultados obtidos com os valores teóricos de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , relativamente à percentagem de cobre e de hidrogénio, nenhum dos compostos sintetizados tem a quantidade destes elementos, próximas ao valor teórico.

Na literatura não é vulgar encontrar a análise elementar para estes compostos possivelmente devido ao facto de se tratar de uma estrutura polimérica tridimensional (figura 2.4) onde poderão ocorrer defeitos que fazem com que a reprodutibilidade elementar seja difícil de alcançar, dentro do erro normal desta técnica (1%). A sua tridimensionalidade confere à estrutura alguma instabilidade, existindo diferentes formas de ligação entre os seus átomos.



**Figura 2.4** - Estrutura HKUST-1. Adaptado da referência 110.

Outra possibilidade reside no facto de não estarem contabilizadas as moléculas de água efetivamente presentes na estrutura, o que poderá justificar as diferenças nas percentagens de cada composto (tabelas 2.3 e 2.4).

**Tabela 2.3** - Conteúdo elemental referente aos catalisadores sem aditivos metálicos, CuMOF-2H<sub>2</sub>O e CuMOF-2DMF e aos compostos Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> e Cu<sub>2</sub>(BTC)<sub>3</sub>.

Catalisador	Massa molar (g/mol)	Conteúdo Elemental			
		Cu (%)	H (%)	C (%)	O (%)
CuMOF-2H <sub>2</sub> O	-	18,00	3,35	35,20	-
Cu <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>18</sub> O <sub>12</sub> [Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> ]*	604,87	31,52	1,00	35,74	31,74
CuMOF-2DMF	-	21,90	3,67	30,38	-
Cu <sub>2</sub> H <sub>9</sub> C <sub>27</sub> O <sub>18</sub> [Cu <sub>2</sub> (BTC) <sub>3</sub> ]*	748,44	16,98	1,21	43,33	38,48

\*valores teóricos

**Tabela 2.4** - Conteúdo elemental referente aos catalisadores com aditivos metálicos.

Catalisador	Conteúdo Elemental					
	Cu (%)	Fe (%)	Ti (%)	Ba (%)	C (%)	H (%)
CuMOF/Fe	17,20	0,78	-	-	37,77	4,06
CuMOF/TiO <sub>2</sub>	16,20	-	9,40	-	26,80	2,32
CuMOF/BaTiO <sub>3</sub>	14,80	-	2,92	9,50	30,17	2,89

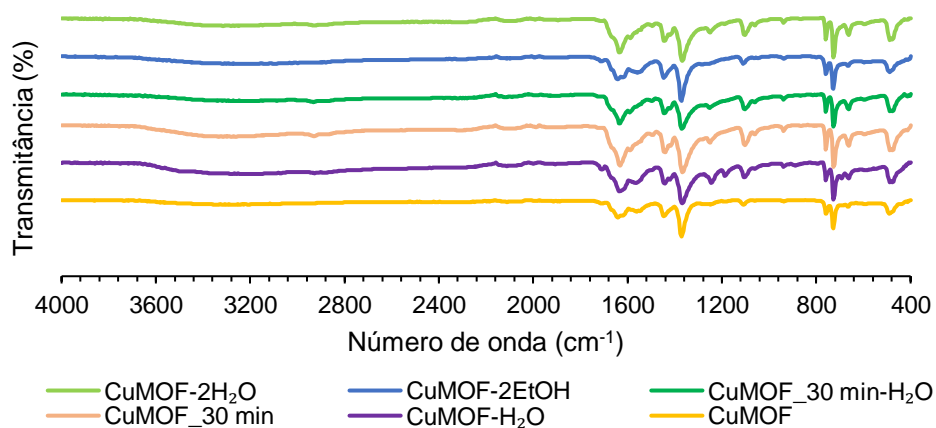
Para a síntese dos compostos com aditivos metálicos foi ainda possível determinar a taxa de sucesso de incorporação destes aditivos nos catalisadores CuMOF/Fe, CuMOF/TiO<sub>2</sub> e CuMOF/BaTiO<sub>3</sub> e obtiveram-se valores de 13%, 78% e 82% para o ferro, dióxido de titânio e titanato de bário, respetivamente.

### 2.3.3. Caracterização por Espectroscopia FTIR-ATR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada (FT-IR ATR) é uma técnica muito prática e de fácil acesso, sendo bastante utilizada na caracterização e identificação de grupos funcionais constituintes de determinada molécula. Permite que a amostra a analisar seja recuperada sem qualquer dano, a limpeza do equipamento seja rápida e fácil, de baixo custo e clara compreensão do equipamento e da técnica.

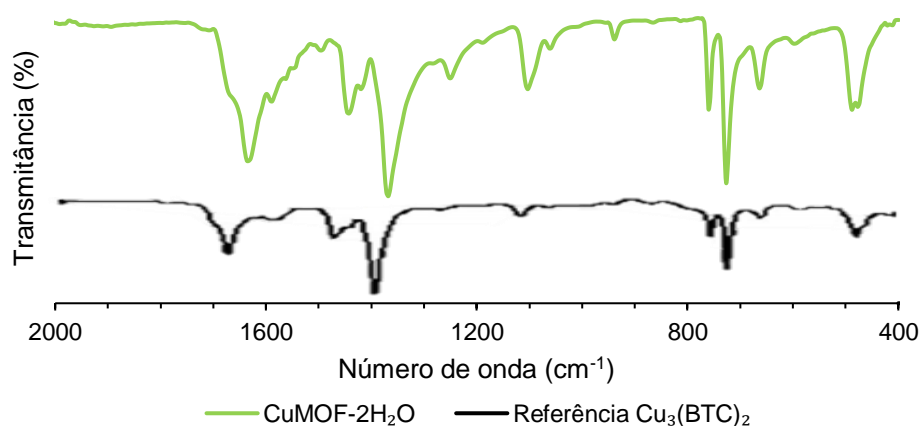
De uma forma geral, os diferentes grupos funcionais de uma substância química tendem a absorver frequências características da radiação infravermelha, pelo que essa absorção se manifesta em vibrações moleculares, detetáveis no equipamento FT-IR. Estas vibrações dizem respeito a um determinado comprimento de onda, único para cada grupo funcional, pelo que se consegue identificar as ligações entre os vários átomos e determinar a estrutura final da amostra.

Os espectros referentes aos compostos de cobre(II) sintetizados encontram-se na figura 2.5 e, num primeiro instante, nota-se que todos eles apresentam os mesmos picos nos mesmos números de onda, concluindo-se que estabelecem as mesmas ligações podendo-se assim tratar do mesmo composto.



**Figura 2.5** – Espectro FT-IR ATR dos catalisadores sintetizados, sem aditivos metálicos.

Para melhor identificação, analisou-se individualmente um dos compostos sintetizados, o CuMOF-2H<sub>2</sub>O, e efetuou-se a sua comparação com um espectro usado como referência<sup>108</sup> (figura 2.6). Ambos os espectros são concordantes em grande parte dos picos, indicando a presença dos mesmos grupos funcionais.



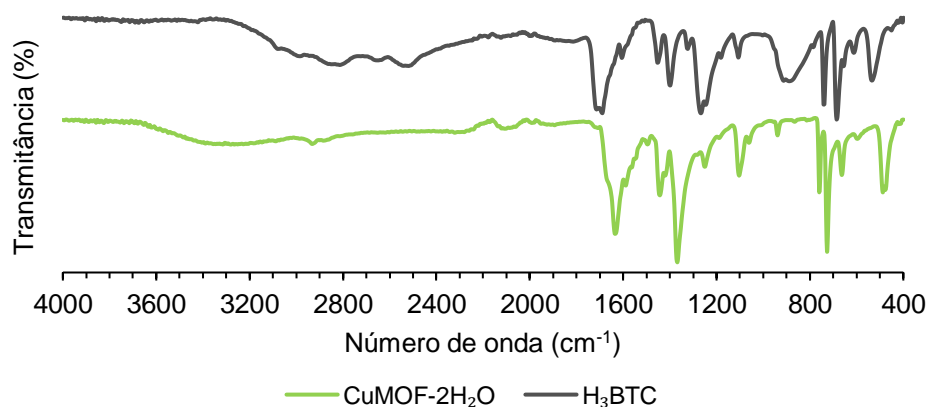
**Figura 2.6** – Espectro FT-IR ATR do catalisador CuMOF-2H<sub>2</sub>O com a respectiva referência para Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>.<sup>108</sup>

Efetuuou-se também a comparação do espectro do composto CuMOF-2H<sub>2</sub>O com o material de partida, H<sub>3</sub>BTC, modo a perceber se a reação foi completa (figura 2.7).

Olhando, primeiramente, para a zona mais à esquerda do espectro, esta zona remete à localização dos grupos funcionais da molécula em estudo. Aos 1629 cm<sup>-1</sup> tem-se a vibração correspondente ao estiramento da ligação C=O do ligando H<sub>3</sub>BTC, que é verificada tanto no espectro do composto CuMOF-2H<sub>2</sub>O como no do H<sub>3</sub>BTC, notando-se apenas um pequeno desvio de número de onda entre os dois. Entre os 3700 e 3300 cm<sup>-1</sup> apresenta-se uma banda larga que corrobora a presença de humidade (água) no composto final.<sup>108,109</sup>

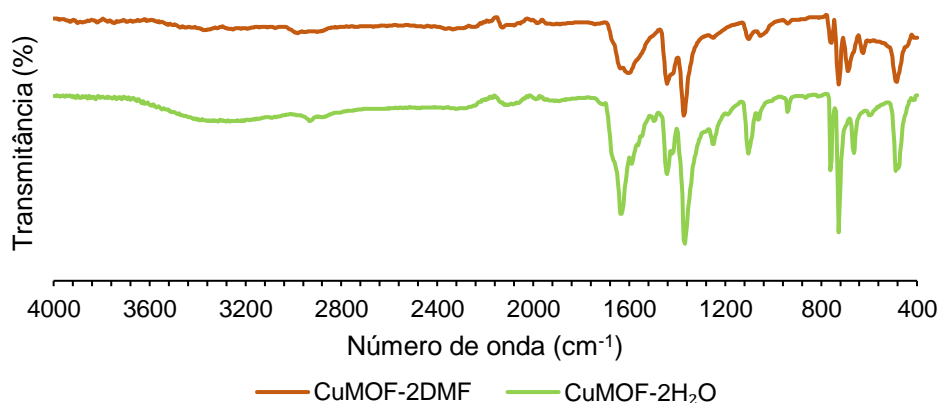
Segue-se a análise para a parte direita do espectro, referente à “impressão digital” da molécula que, por sua vez, é única.

Toda a zona entre os 1500 e os 1300 cm<sup>-1</sup> diz respeito às ligações entre átomos existentes no ião carboxilato do ligando H<sub>3</sub>BTC, como a C=O, C-H e C-C, sendo indicativo da coordenação deste ao centro metálico de Cu(II).<sup>108,112</sup> Aos 1587 e 1382 cm<sup>-1</sup> têm-se as vibrações de estiramento assimétricas e simétricas do ião carboxilato (C-O-O), respetivamente.<sup>108,109,112</sup> A 1248 cm<sup>-1</sup> encontra-se a banda atribuída à vibração de estiramento C-O-Cu e a banda observada a 488 cm<sup>-1</sup> é atribuída à ligação Cu-O.<sup>108,109,111</sup>



**Figura 2.7** - Espectros FT-IR ATR dos compostos CuMOF-2H<sub>2</sub>O e do material de partida H<sub>3</sub>BTC.

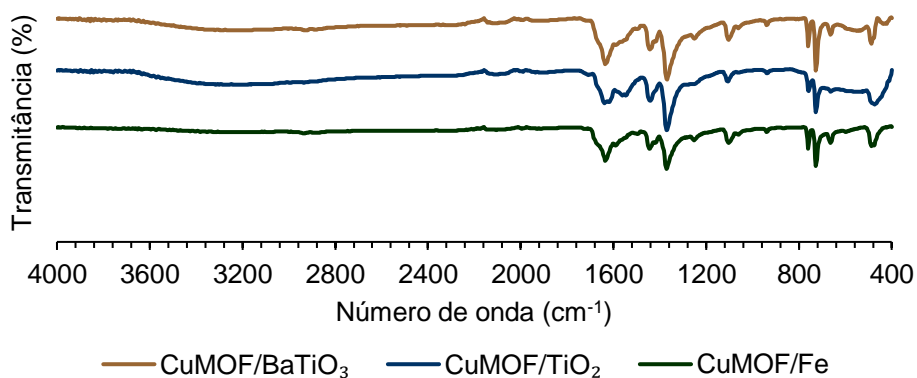
No que diz respeito ao composto CuMOF-2DMF, que se veio a perceber não corresponder à estrutura Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>, efetuou-se a comparação entre o seu espectro FT-IR ATR e o do CuMOF-2H<sub>2</sub>O, e constatou-se que estes dois compostos estabelecem praticamente as mesmas ligações, uma vez que a maioria das suas bandas coincide (*vide* figura 2.8). Ao observar esta figura, percebe-se também que o composto CuMOF-2DMF tem menos quantidade de água, comparativamente ao espectro do composto CuMOF-2H<sub>2</sub>O (ligações OH: 3600 as 3000 cm<sup>-1</sup>).



**Figura 2.8** - Espectros FT-IR ATR referentes aos catalisadores CuMOF-2DMF [Cu<sub>2</sub>(BTC)<sub>3</sub>] e CuMOF-2H<sub>2</sub>O [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>].

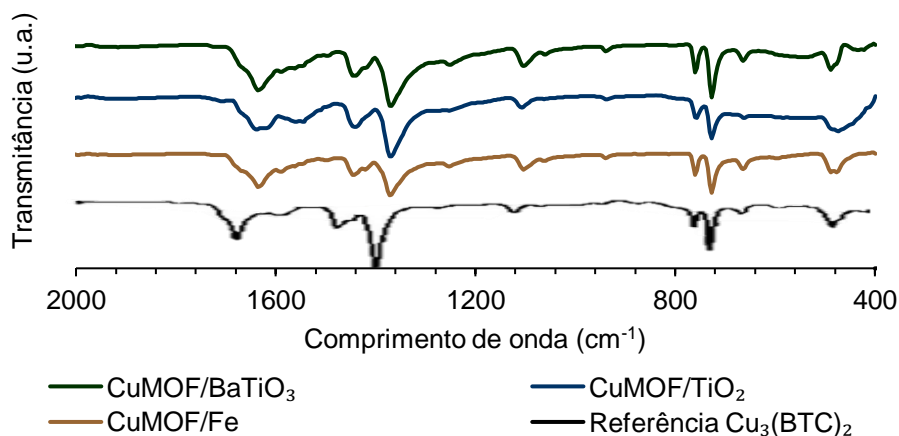
Na figura que se segue (figura 2.9) apresentam-se os espectros dos compostos nos quais foram inseridos os aditivos metálicos (ferro, dióxido de titânio e titanato de bário). Sabe-se que a gama do equipamento vai dos 4000-400 cm<sup>-1</sup> e que, de uma forma geral, as bandas das ligações estabelecidas pelos metais se encontram ainda mais abaixo (>400 cm<sup>-1</sup>), pelo que não aparecem nos espectros demonstrados. Comparando os três espectros depreende-se que todos eles estabelecem as mesmas ligações, relacionadas

com a estrutura  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , já anteriormente verificadas para os compostos sem aditivos. Tanto o  $\text{CuMOF}/\text{BaTiO}_3$  como o  $\text{CuMOF}/\text{TiO}_2$  apresentam alguma quantidade de água, comprovada pela presença da banda correspondente à vibração da ligações OH (dos 3600 aos 3000  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 2.9** – Espectros FT-IR ATR dos catalisadores com aditivos metálicos.

Também se efetuou a comparação destes espectros com o da referência para  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ <sup>108</sup> e todos eles apresentam os picos localizados na mesma posição, comprovando a existência dos mesmos grupos funcionais (figura 2.10).



**Figura 2.10** – Espectros FT-IR ATR dos catalisadores, com aditivos metálicos, com a respetiva referência para  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ .<sup>108</sup>

Terminada a análise de todas as espécies conclui-se que, na grande maioria dos ensaios, se obteve o composto pretendido,  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , com a exceção de apenas uma espécie catalítica que coincidiu com o material  $\text{Cu}_2(\text{BTC})_3$ .

No que diz respeito aos aditivos, os centros metálicos presentes nestas substâncias incorporaram-se na rede metalo-orgânica de cobre, possivelmente por um processo de adsorção física. Este fenómeno consiste nas forças electrostáticas e de Van der Waals que se estabelecem entre o adsorvato e o adsorvente, induzindo interações dipolo-dipolo. Geralmente, as ligações formadas são mais fracas, quando comparadas com a adsorção química, permitindo mais facilmente a reversibilidade do processo e a conservação da sua estrutura original.<sup>113</sup>

De uma forma geral, a maneira como se procedeu às sínteses dos vários compostos, quer sem aditivos quer com aditivos, foi bem efetuada e permitiu a obtenção do produto de interesse.



### **3. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS**



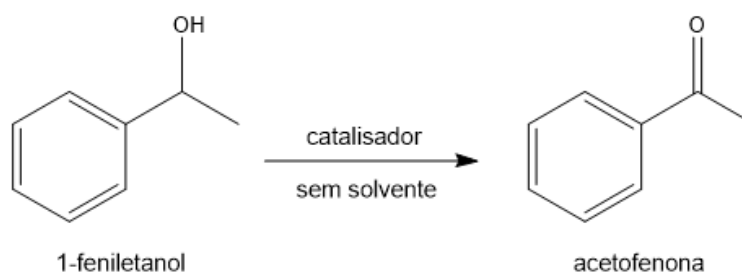
### 3.1. Preâmbulo

Neste capítulo apresentam-se os compostos de cobre(II) sintetizados, aplicados como catalisadores heterogêneos, nas reações de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol e do álcool benzílico. Submeteram-se as reações a diferentes *inputs* energéticos, como o aquecimento convencional e por ultrassons, indução eletromagnética e radiação micro-ondas.

### 3.2. Oxidação de um álcool secundário (1-feniletanol)

A otimização das condições experimentais foi efetuada com dois catalisadores,  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , já conhecidos, gentilmente cedidos pela Doutora Ana Paula C. Ribeiro, com os quais se estudaram parâmetros como a quantidade de catalisador, temperatura, tempo, quantidade de oxidante, tipo e quantidade de aditivo.

Com as condições otimizadas, submeteram-se os catalisadores sintetizados no presente trabalho ( $\text{CuMOF-2DMF}$ ,  $\text{CuMOF-2H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuMOF/Fe}$ ,  $\text{CuMOF/TiO}_2$  e  $\text{CuMOF/BaTiO}_3$ ) à reação de oxidação do 1-feniletanol (esquema 3.1), tendo-se procedido também ao estudo da aplicação de diferentes *inputs* de energia.



**Esquema 3.1** - Oxidação do 1-feniletanol a acetofenona.

Neste âmbito e para efeitos comparativos, realizou-se um ensaio em branco (sem catalisador), tendo-se obtido um rendimento de 23,6%, e na presença do sal precursor (acetato de cobre(II) monohidratado), registando-se um rendimento de 71,1%, com 10 mmol de oxidante (TBHP, 70% solução aquosa) a 80 °C, durante 1 hora (entradas 1 e 2, tabela 3.1). Realizaram-se ensaios com as mesmas quantidades mássicas anteriores, para os catalisadores  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , verificando-se rendimentos de 30,4% e 22,0%, respetivamente (entradas 3 e 4, tabela 3.1).

Era espectável que a reação efetuada com o acetato de cobre(II) monohidratado resultasse em valores de rendimento superiores, uma vez que a reação foi realizada em condições homogêneas, o que normalmente resulta em maiores taxas de conversão. Isto acontece porque, em catálise homogênea, fenômenos como a transferência de massa são relevantes, pois todos os componentes estão na mesma fase.

Apesar de na presença dos catalisadores de cobre  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  se ter verificado rendimentos mais baixos (30,3% e 22,0%, respetivamente), foi possível obter um valor de TON (número de moles de produto/moles de catalisador) mais elevado para um deles. Concretamente, na presença do catalisador  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$  foi possível obter um TON de 64 (*vide* entrada 3, tabela 3.1), demonstrando elevada atividade para este catalisador. Esta diferença dever-se-á ao facto de se ter optado por utilizar a mesma quantidade mássica (20 mg) para os vários catalisadores, correspondendo esta a diferentes quantidades molares, nomeadamente a 100  $\mu\text{mol}$  para o acetato de cobre(II), e 24 e 49  $\mu\text{mol}$  para o  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , respetivamente (*vide* tabela 3.1). Quer utilizando o composto  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$  quer o  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , torna-se possível a sua reutilização, contribuindo assim para um processo mais sustentável.

**Tabela 3.1** - Ensaios catalíticos sem catalisador, com o sal de cobre(II) e com os CuMOFs  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , sob aquecimento convencional, na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Rendimento (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>
1	-	23,6	-
2	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	71,1	35
3	$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$	30,3	64
4	$\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	22,0	22

<sup>a</sup> Condições reacionais:  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (20 mg, 100  $\mu\text{mol}$ ), quantidade de catalisador ( $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$  – 20 mg, 24  $\mu\text{mol}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  – 20 mg, 49  $\mu\text{mol}$ ), 1-feniletanol (600  $\mu\text{L}$ , 5 mmol), TBHP 70% (1376  $\mu\text{L}$ , 10 mmol), a 80 °C, durante 1 hora; <sup>b</sup> Rendimento molar (%) com base no substrato (moles de produto por 100 moles de substrato), determinados por GC; <sup>c</sup> *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador.

### 3.2.1. Otimização das condições reacionais

A otimização das condições reacionais para a oxidação peroxidativa do 1-feniletanol, foi feita para os dois catalisadores,  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ . Para ambos, foram estudados parâmetros como a quantidade de catalisador, tempo, quantidade de oxidante e de aditivo, a natureza deste último e a temperatura da reação.

#### Efeito da variação da quantidade de catalisador

Estudou-se, em primeiro lugar, o efeito da quantidade de catalisador, variando as massas entre 10, 20 e 30 mg, para ambas as espécies, e não se verificou qualquer efeito significativo entre os diversos ensaios (*vide* tabela 3.2).

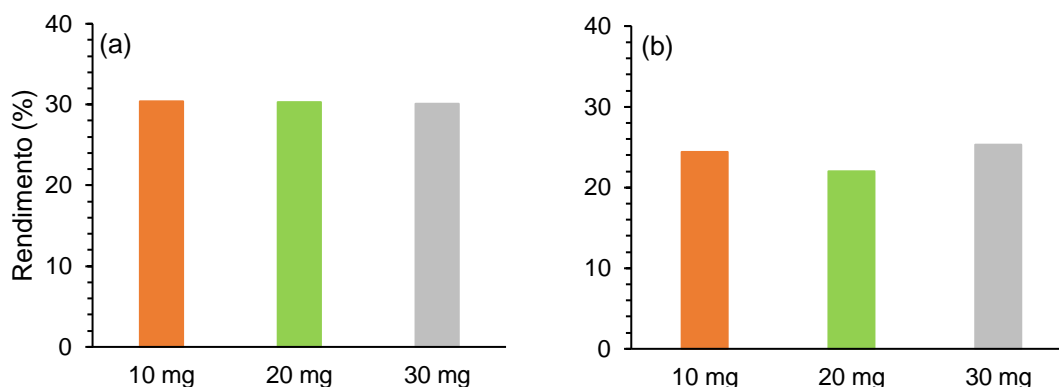
Notou-se que, com o aumento da quantidade de catalisador, existe uma variação contrária relativamente aos valores de TON (*vide* tabela 3.2).

**Tabela 3.2** – Estudo da variação da quantidade de catalisador na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Quantidade cat. (mg)	Rendimento (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>
1	$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$	10	30,4	44
2		20	30,3	22
3		30	30,1	14
4	$\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	10	24,4	31
5		20	22,0	14
6		30	25,3	11

<sup>a</sup> Condições reacionais: 1-feniletanol (600  $\mu\text{L}$ , 5 mmol), TBHP 70% sol. aquosa (1376  $\mu\text{L}$ , 10 mmol, 2 eq.), sob aquecimento convencional, a 80 °C, durante 1 hora; <sup>b</sup> Rendimento molar (%) com base no substrato (moles de produto por 100 moles de substrato), determinados por GC. <sup>c</sup> *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador.

Os valores de rendimento foram bastante similares entre si, excluindo-se a futura utilização da quantidade mais elevada (30 mg), prosseguindo o estudo com as quantidades de 10 e 20 mg, de forma a compreender o efeito da quantidade da espécie catalítica noutros parâmetros.



**Figura 3.1** – Estudo do efeito da quantidade de catalisador  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$  (a) e  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  (b) no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol a 80 °C, ao fim de 1 hora.

### Efeito da variação do tempo de reação

Relativamente ao estudo do tempo de reação, testou-se a atividade catalítica destes dois compostos para 1, 2, 4 e 6 horas. Através da tabela 3.3 foi possível observar, para ambos os catalisadores, que o aumento do tempo reacional proporcionou um aumento da quantidade convertida do substrato 1-feniletanol e dos valores de TON, o que seria esperado.

Notando o comportamento, em específico, do catalisador  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ , e quer usando 10 mg ou o seu dobro, ao longo do tempo houve uma produção crescente de acetofenona, tendo-se obtido, ao fim de 6 horas de reação, o valor máximo de rendimento, 80,9% (*vide* entrada 8, tabela 3.3). Após 1 hora de reação, com 10 mg, observou-se o valor mais elevado de TOF ( $44 \text{ h}^{-1}$ , *vide* entrada 1, tabela 3.3). Por sua vez, para as 20 mg, o valor mais elevado de TOF verifica-se quando a reação ocorre durante 2 horas ( $24 \text{ h}^{-1}$ , *vide* entrada 6, tabela 3.3). No entanto, as diferenças registadas não justificam o prolongamento da reação por mais uma hora, pelo que se optou pela duração de apenas 1 hora em estudos posteriores.

Para o catalisador  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  é possível observar um comportamento semelhante ao verificado para o  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$  verificando-se, também, rendimentos crescentes ao longo do tempo de reação. O maior rendimento registado aconteceu ao fim de 6 horas e na presença de 20 mg (72,4%, *vide* entrada 16, tabela 3.3). Contudo, focando nos valores de TOF e, usando a sua quantidade catalítica mínima, o maior valor de TOF é registado com 1 hora de reação ( $31 \text{ h}^{-1}$ ) e com um rendimento de 24,4% (*vide* entrada 9, tabela 3.3).

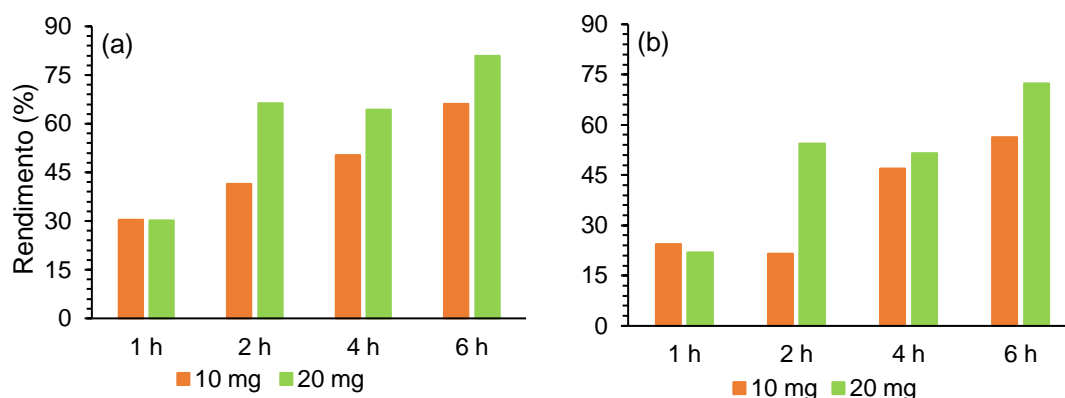
Desta forma, a escolha do melhor tempo de reação teve por base a comparação entre os valores de TOF e, assim, concluiu-se que 1 hora era o tempo mais indicado, uma vez que, com este tempo se obtinha os TOFs mais elevados, de 44 e 31 h<sup>-1</sup> (entradas 1 e 9, tabela 3.3), para os catalisadores Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.10(H<sub>2</sub>O) e Cu<sub>2</sub>(OH)(BTC)(H<sub>2</sub>O).2(H<sub>2</sub>O), respetivamente, nas condições otimizadas.

**Tabela 3.3** – Estudo da variação do tempo na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Quant. cat. (mg)	Tempo (h)	Rend. (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
1	Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> .10(H <sub>2</sub> O)	10	1	30,4	44	44
2			2	41,5	60	30
3			4	50,3	72	18
4			6	66,1	95	16
5		20	1	30,3	22	22
6			2	66,4	48	24
7			4	64,3	46	12
8			6	80,9	58	10
9	Cu <sub>2</sub> (OH)(BTC)(H <sub>2</sub> O).2(H <sub>2</sub> O)	10	1	24,4	31	31
10			2	21,5	28	14
11			4	47,0	60	15
12			6	56,4	72	12
13		20	1	22,0	14	14
14			2	54,5	35	17
15			4	51,6	33	8
16			6	72,4	46	8

<sup>a</sup> Condições reacionais: 1-feniletanol (600 µL, 5 mmol), TBHP 70% sol. aquosa (1376 µL, 10 mmol, 2 eq.), sob aquecimento convencional, a 80 °C; <sup>b</sup> Rendimento molar (%) com base no substrato (moles de produto por 100 moles de substrato), determinados por GC. <sup>c</sup> *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador; <sup>d</sup> *Turnover frequency* = moles de produto por moles de catalisador/hora.

Pelos resultados obtidos, o composto Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.10(H<sub>2</sub>O) demonstrou ter melhores resultados, face ao Cu<sub>2</sub>(OH)(BTC)(H<sub>2</sub>O).2(H<sub>2</sub>O) (*vide* figura 3.2).



**Figura 3.2** – Estudo do efeito do tempo de reação e quantidade de catalisador no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol, na presença de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$  (a) e  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  (b), a 80 °C.

#### Efeito da variação da quantidade de oxidante

Em relação à quantidade de oxidante, testou-se a eficácia da utilização de 10 e 20 mmol de *tert*-butilo hidroperóxido (TBHP, 70% solução aquosa) e comprovou-se que a sua utilização difere entre os dois catalisadores. Para o  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$  é mais eficiente usar a menor quantidade de oxidante (10 mmol), tanto com 10 ou com 20 mg, e, no caso do  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , percebe-se que a maior quantidade de oxidante traz mais benefícios à obtenção do produto desejado, quer usando 10 ou 20 mg deste catalisador (*vide* tabela 3.4).

**Tabela 3.4** – Estudo da variação da quantidade de oxidante na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol.<sup>a</sup>

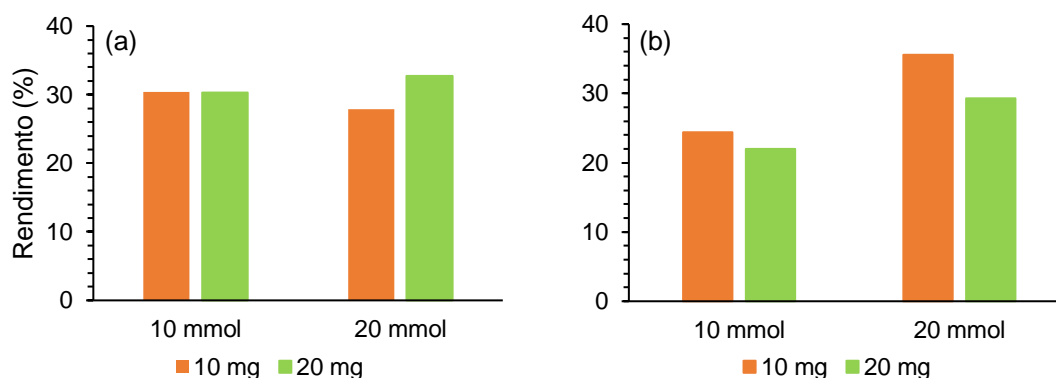
Entrada	Catalisador	Quant. cat. (mg)	TBHP, 70% sol.aq. (mmol)	Rend. (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>
1	$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$	10	10	30,4	44
2			20	27,9	40
3		20	10	30,3	22
4			20	32,7	23
5	$\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	10	10	24,4	31
6			20	35,6	46
7		20	10	22,0	14
8			20	29,3	19

<sup>a</sup> Condições reacionais: 1-feniletanol (600  $\mu\text{L}$ , 5 mmol), TBHP 70% sol. aquosa, sob aquecimento convencional, a 80 °C durante 1 hora; <sup>b</sup> Rendimento molar (%) com base no substrato (moles de produto por 100 moles de substrato), determinados por GC. <sup>c</sup> *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador.

Para o  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ , e usando 10 ou 20 mmol do oxidante escolhido, TBHP 70%, por ser um dos mais “verdes”, foi possível verificar que os valores de rendimento não foram muito dispares (*vide* figura 3.3). Desta forma, optou-se pela menor quantidade possível (10 mmol) de forma a rentabilizar o processo em estudo.

Em relação ao  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , e usando tanto 10 como 20 mg de catalisador, foi possível perceber que se obtiveram maiores rendimentos usando 20 mmol de oxidante. Com 10 mg de quantidade catalítica registou-se um aumento de 11,2% (entre a utilização de 10 e 20 mmol) e com 20 mg houve um acréscimo de 7,3% no rendimento (*vide* figura 3.3).

Como a quantidade de oxidante para os dois catalisadores não era concordante, optou-se pela menor quantidade (10 mmol), de modo a ser um processo mais eficiente.



**Figura 3.3** – Estudo do efeito da quantidade de TBHP 70% e quantidade de catalisador, no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol, na presença de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$  (a) e  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  (b), a 80 °C, ao fim de 1 hora.

#### Efeito do tipo e quantidade de aditivo

Com o objetivo de se estudar a influência dos aditivos na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol utilizou-se hidróxido de sódio, NaOH [1M], como sendo o aditivo básico e o ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  a 65%, como sendo o aditivo ácido e efetuou-se o estudo para os volumes de 5 e 25  $\mu\text{L}$ , de ambos (tabela 3.5).

**Tabela 3.5** – Estudo da variação do tipo e quantidade de aditivo na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol.<sup>a</sup>

Ent.	Catalisador	Quant. cat. (mg)	Aditivo	Quant. ad. (μL)	Rend. (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>
1	Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> .10(H <sub>2</sub> O)	10	NaOH	5	22,3	32
2				25	21,4	31
3			HNO <sub>3</sub>	5	26,3	38
4				25	8,9	13
5		20	NaOH	5	22,2	16
6				25	28,7	21
7			HNO <sub>3</sub>	5	16,3	12
8				25	17,5	13
9	Cu <sub>2</sub> (OH)(BTC)(H <sub>2</sub> O).2(H <sub>2</sub> O)	10	NaOH	5	15,3	20
10				25	20,6	26
11			HNO <sub>3</sub>	5	21,0	27
12				25	15,7	20
13		20	NaOH	5	20,5	13
14				25	15,3	10
15			HNO <sub>3</sub>	5	18,8	12
16				25	19,2	12

<sup>a</sup> Condições reacionais: 1-feniletanol (600 μL, 5 mmol), TBHP 70% sol. aquosa (1376 μL, 10 mmol, 2 eq.), sob aquecimento convencional, a 80 °C durante 1 hora; <sup>b</sup> Rendimento molar (%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. <sup>c</sup> *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador. Aditivos: NaOH [1M] e HNO<sub>3</sub> a 65%.

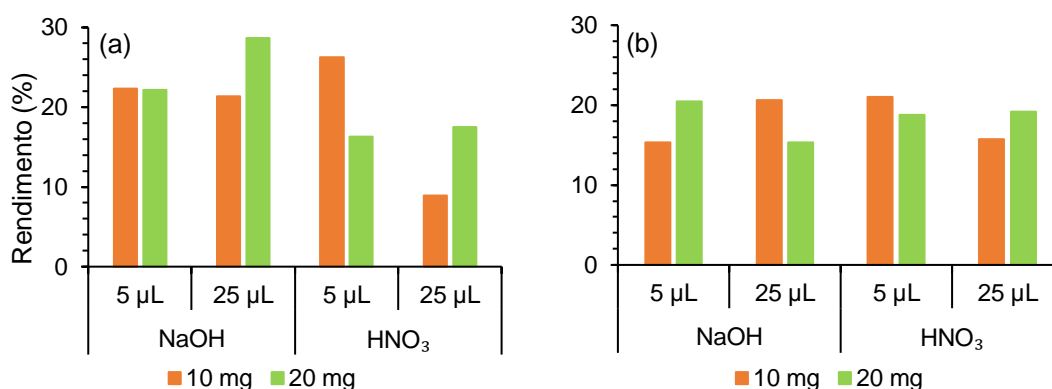
Na presença de Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.10(H<sub>2</sub>O) e com a quantidade mínima de aditivo básico não se verifica nenhuma diferença nos rendimentos obtidos, quer usando uma massa de 10 ou 20 mg de catalisador (*vide* figura 3.4 (a)). Quando se aumenta o volume deste aditivo para 25 μL, e para 20 mg deste catalisador, nota-se uma ligeira melhoria no rendimento (de 22,2 para 28,7%, usando 5 e 25 μL de aditivo). Relativamente ao estudo do aditivo ácido, e para as 10 mg, observa-se um decréscimo do rendimento de 26,3% (5 μL) para 8,9% (25 μL), inversamente proporcional ao aumento da quantidade deste aditivo. Usando 20 mg deste catalisador, as diferenças registadas não são tão notórias, obtendo-se 16 e 18%, para 5 e 25 μL, respetivamente.

Comparando com a reação efetuada sem aditivo, compreende-se que a presença desta substância, em conjunto com este catalisador, não promove a produção da acetofenona (para 10 e 20 mg obtiveram-se rendimentos de 30,4% e 30,3%, *vide* tabela anterior 3.4).

Observando a figura 3.4 (b), e para a segunda espécie catalítica, Cu<sub>2</sub>(OH)(BTC)(H<sub>2</sub>O).2(H<sub>2</sub>O), utilizando 10 mg deste composto na presença de aditivo básico, vê-se um crescimento proporcional ao aumento da quantidade de aditivo (15,3

e 20,6% para 5 e 25  $\mu\text{L}$ ). No entanto, quando se aumenta para 20 mg desta espécie, constata-se o oposto, isto é, há uma diminuição do rendimento contrariamente ao aumento do volume de aditivo (20,5 e 15,3% para 5 e 25  $\mu\text{L}$ ). Para o estudo do aditivo ácido, e com 10 mg deste catalisador, o comportamento registado é uma diminuição nos valores de rendimento em função do aumento da espécie ácida, com valores de 21% e 15,7% para 5 e 25  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  a 65%. Com as 20 mg, não se observa qualquer alteração, obtendo-se ca. 19%, para ambos os volumes de aditivo ácido.

Efetuada a comparação com a reação sem aditivo (para 10 e 20 mg obtiveram-se rendimentos de 24,4 e 22%, *vide* tabela anterior 3.4) e percebe-se que, também com este catalisador, há inibição da produção do composto de interesse.



**Figura 3.4** – Estudo do efeito da quantidade e tipo de aditivo e quantidade de catalisador no rendimento da reação oxidação peroxidativa do 1-feniletanol, na presença de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$  (a) e  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  (b), a 80 °C, ao fim de 1 hora.

Por nenhuma destas espécies (aditivos básico e ácido) aumentar a produtividade do composto de interesse, não se utilizaram quaisquer tipos de aditivos em futuras reações.

#### Efeito da variação da temperatura

Por último, para o estudo da temperatura, submeteram-se ambos os catalisadores às temperaturas de 80 e 100 °C, verificando-se maiores rendimentos com a temperatura mais elevada. (*vide* entradas 2, 4, 6 e 8, tabela 3.6).

Concretamente, com o  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ , verifica-se que a 80 °C e, para qualquer uma das quantidades de catalisador testadas (10 ou 20 mg), o rendimento é aproximadamente igual e de ca. 30% (entradas 1 e 3, tabela 3.6). Quando se aumenta a temperatura para 100 °C, verifica-se um aumento na quantidade de acetofenona produzida, para qualquer uma das quantidades de catalisador testadas. Na presença de 10 mg deste composto, o rendimento aumenta de 30,4 para 36,8% (entradas 1 e 2,

tabela 3.6) e na presença de 20 mg esse aumento é ainda mais acentuado, aumentando de 30,3 para 57,6% (entradas 3 e 4, tabela 3.6).

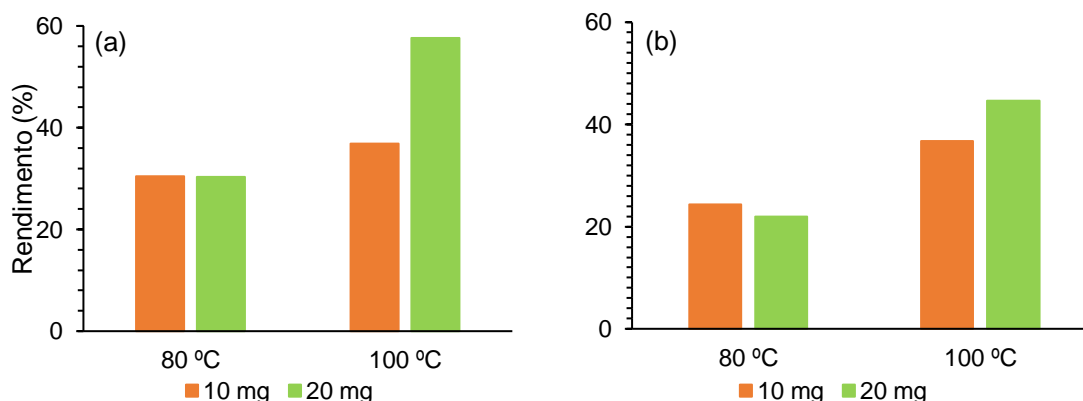
Utilizando o outro catalisador em estudo,  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ , verificou-se um aumento de 24,4 para 36,8% (usando 10 mg, *vide* entradas 5 e 6, tabela 3.6) e um aumento de 22 para 44,7% (usando 20 mg, *vide* entradas 7 e 8, tabela 3.6).

**Tabela 3.6** – Estudo da variação da temperatura na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol. <sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Quant. cat. (mg)	T. (°C)	Rend. (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>
1	$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$	10	80	30,4	44
2			100	36,8	53
3		20	80	30,3	22
4			100	57,6	41
5	$\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	10	80	24,4	31
6			100	36,8	47
7		20	80	22,0	14
8			100	44,7	29

<sup>a</sup> Condições reacionais: 1-feniletanol (600 µL, 5 mmol), TBHP 70% sol. aquosa (1376 µL, 10 mmol, 2 eq.), sob aquecimento convencional, durante 1 hora; <sup>b</sup> Rendimento molar (%) com base no substrato, ou seja, moles de produto por 100 moles de substrato, determinados por GC. <sup>c</sup> *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador.

Em ambos os casos, a temperatura de 100 °C apresenta-se como a mais favorável para este sistema catalítico. De uma forma geral, entre as duas substâncias catalíticas estudadas, notou-se um melhor desempenho para o  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$  (*vide* figura 3.5).



**Figura 3.5** – Estudo do efeito da variação da temperatura e quantidade de catalisador no rendimento da reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol, na presença de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$  (a) e  $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  (b), ao fim de 1 hora.

Concluída a otimização da reação para estes dois catalisadores de cobre, procedeu-se à aplicação destas condições reacionais na presença dos catalisadores de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  sintetizados, recorrendo a diferentes formas de ativação reacionais.

Através destes estudos de otimização foi possível assistir a um melhor desempenho por parte do catalisador  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ , uma vez que se conseguiram obter melhores valores de rendimento na maioria dos parâmetros estudados. De uma forma geral, para os TONs obtidos, este composto também se destacou e tal pode dever-se ao facto de possuir mais um átomo de cobre, conferindo-lhe um maior poder catalítico.

Condições otimizadas para a oxidação do 1-feniletanol:

Procedeu-se ao restante estudo relativo à oxidação do 1-feniletanol, na presença dos diversos catalisadores de cobre sintetizados,  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  com as condições reacionais otimizadas e apresentadas na tabela 3.7, aplicando diferentes métodos de aquecimento.

**Tabela 3.7** - Condições reacionais otimizadas para a oxidação peroxidativa do 1-feniletanol.

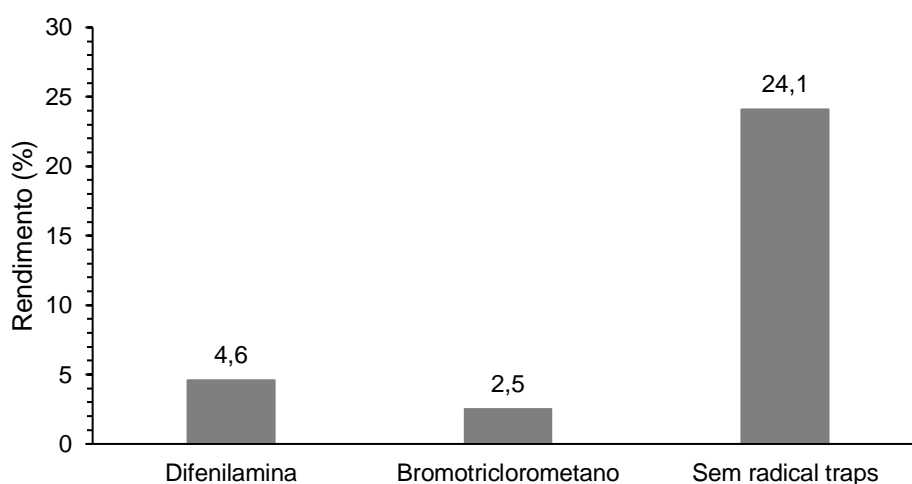
<b>Condições otimizadas (álcool 1-feniletanol)</b>	
<i>Catalisador (mg)</i>	10
<i>Oxidante (mmol)</i>	10
<i>Tempo (h)</i>	1
<i>Temperatura (°C)</i>	100

### 3.2.2. Efeito da Difenilamina e do Bromotriclorometano como *radical traps*

Para se conseguir entender o mecanismo compreendido na reação de oxidação do 1-feniletanol foram efetuados estudos catalíticos com compostos como a difenilamina ( $\text{Ph}_2\text{NH}$ ) e o bromotriclorometano ( $\text{CBrCl}_3$ ), conhecidos como *radical traps* de oxigénio e carbono, respetivamente.<sup>92,114,115</sup>

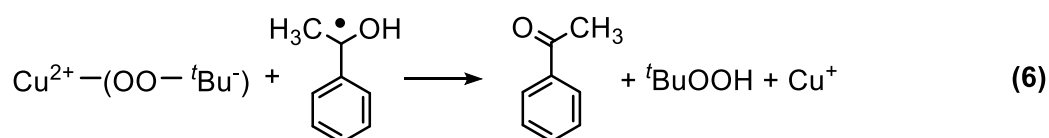
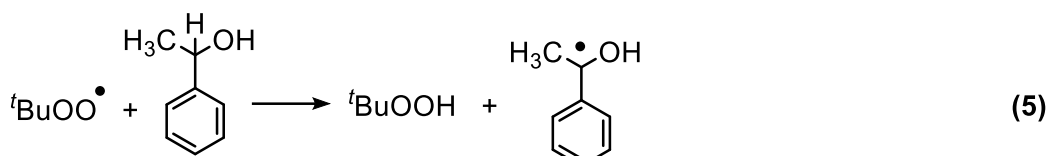
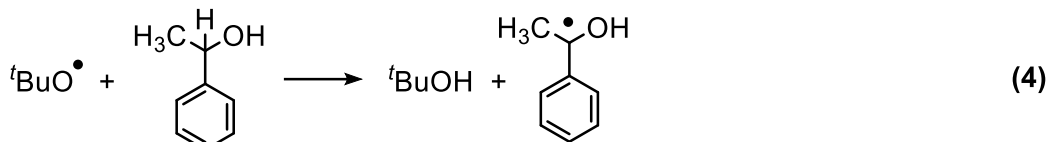
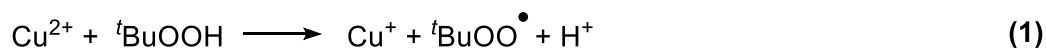
Submeteram-se as reações a 100 °C, durante 1 hora, com 10 mg de catalisador CuMOF-2H<sub>2</sub>O, 5 mmol de substrato, 10 mmol de TBHP 70% e 10 mmol de difenilamina ou 5 mmol de bromotriclorometano.

Percebeu-se que a espécie difenilamina desempenhou o seu papel como *trap* de oxigénio radicalar, reagindo rapidamente com os radicais formados do oxidante, enquanto a *trap* de carbono focou nos radicais formados relativos ao substrato, inibindo a oxidação do substrato 1-feniletanol e a consequente obtenção da acetofenona.



**Figura 3.6** - Estudo do efeito da *radical trap* no rendimento total, na presença do catalisador CuMOF-2H<sub>2</sub>O, para a reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol, a 100 °C, ao fim de 1 hora.

Pelos factos enunciados anteriormente, existem fortes indícios de que esta reação seguiu um mecanismo radicalar e o mecanismo proposto para a oxidação do 1-feniletanol, na presença de um metal de cobre(II) e TBHP 70% como oxidante, encontra-se detalhado abaixo.



**Figura 3.7** – Mecanismo proposto para a reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol com TBHP 70%.<sup>92,114,115</sup>

### 3.2.3. Aplicação das condições otimizadas para os diferentes métodos de aquecimento

Avançou-se para a aplicação das condições otimizadas anteriormente na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol, usando os catalisadores CuMOF-2DMF, CuMOF-2H<sub>2</sub>O, CuMOF/Fe, CuMOF/TiO<sub>2</sub> e CuMOF/BaTiO<sub>3</sub>, recorrendo a diferentes métodos de aquecimento - convencional, banho de ultrassons, indução eletromagnética e radiação micro-ondas. Como já mencionado, a espécie CuMOF-2DMF tem uma estrutura diferente das restantes, [Cu<sub>2</sub>(BTC)<sub>3</sub>], enquanto o CuMOF-2H<sub>2</sub>O e as espécies CuMOF/Fe, CuMOF/TiO<sub>2</sub> e CuMOF/BaTiO<sub>3</sub> são compostos Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>.

No aquecimento convencional, o catalisador que se destacou foi o CuMOF-2DMF, tendo alcançado um rendimento de 73,3% e um TON de 106 (entrada 1, tabela 3.8), seguido dos catalisadores CuMOF/TiO<sub>2</sub> e CuMOF/BaTiO<sub>3</sub>, com rendimentos de 31,8% e 31% e TONs de 62 e 67, respetivamente (tabela 3.8). Os restantes compostos (CuMOF-2H<sub>2</sub>O e CuMOF/Fe) apresentaram valores de rendimento (24,1% e 25,1%) e de TONs mais baixos (43 e 46), (entradas 2 e 3, tabela 3.8).

Procedeu-se à oxidação do 1-feniletanol recorrendo ao aquecimento por ultrassons, e o catalisador que demonstrou maior atividade foi, novamente, o CuMOF-2DMF (rendimento de 41,7% e TON de 61, entrada 1, tabela 3.8). As diferenças registadas para os restantes catalisadores são consideráveis, observando-se um rendimento de

21% e TON de 39 para o CuMOF/Fe (entrada 3, tabela 3.8), e 15,9% e TON de 34 para o CuMOF/BaTiO<sub>3</sub> (entrada 5, tabela 3.8). O CuMOF-2H<sub>2</sub>O e o CuMOF/TiO<sub>2</sub> obtiveram rendimentos de 10,1% e 13,2%, agregados a valores de TON também mais baixos, 18 e 26, respetivamente (entradas 2 e 4, tabela 3.8). É de referir que, ao contrário do esperado, o catalisador com o aditivo de titanato de bário, não mostrou ser o mais ativo. Ainda de mencionar que todas estas reações foram realizadas a 80 °C, por limitação do equipamento.

O aquecimento por indução foi o terceiro método explorado. Mais uma vez o catalisador CuMOF-2DMF apresentou a maior atividade resultando num rendimento e TON máximos de 73,6% e 107, respetivamente (entrada 1, tabela 3.8). Os catalisadores com os aditivos de ferro (CuMOF/Fe) e titanato de bário (CuMOF/BaTiO<sub>3</sub>), obtiveram ca. 43% de rendimento e os valores de TON consecutivamente mais altos, de 80 e 91 (entradas 3 e 5, tabela 3.8). Seria expectável que o catalisador com aditivo de ferro sobressaísse neste método o que, de facto, se constatou. Tanto o CuMOF-2H<sub>2</sub>O como o CuMOF/TiO<sub>2</sub> registaram rendimentos de ca. 30% e menores valores de TON, quando comparados com os restantes (51 e 58), (entradas 2 e 4, tabela 3.8).

Por fim, procedeu-se ao aquecimento por radiação micro-ondas. Verificou-se uma maior quantidade de acetofenona utilizando, mais uma vez, o catalisador CuMOF-2DMF (rendimento de 57,4% e TON de 83, entrada 1, tabela 3.8) seguindo-se o catalisador com aditivo de ferro (CuMOF/Fe), apresentando um rendimento de 36,4% e um valor de TON de 67 (entrada 3, tabela 3.8). Também se observou que os ensaios com as espécies CuMOF/TiO<sub>2</sub> e CuMOF/BaTiO<sub>3</sub> resultaram em rendimentos na ordem dos 26 e 27% com valores de TON de 52 e 58, respetivamente (entradas 4 e 5, tabela 3.8). Na presença de CuMOF-2H<sub>2</sub>O o rendimento não foi além dos 16,5% e de um TON de 29 (entrada 2, tabela 3.8).

**Tabela 3.8** - Valores de rendimento obtidos para os catalisadores de cobre sintetizados, na reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol, submetidos a diferentes métodos de aquecimento.<sup>a</sup>

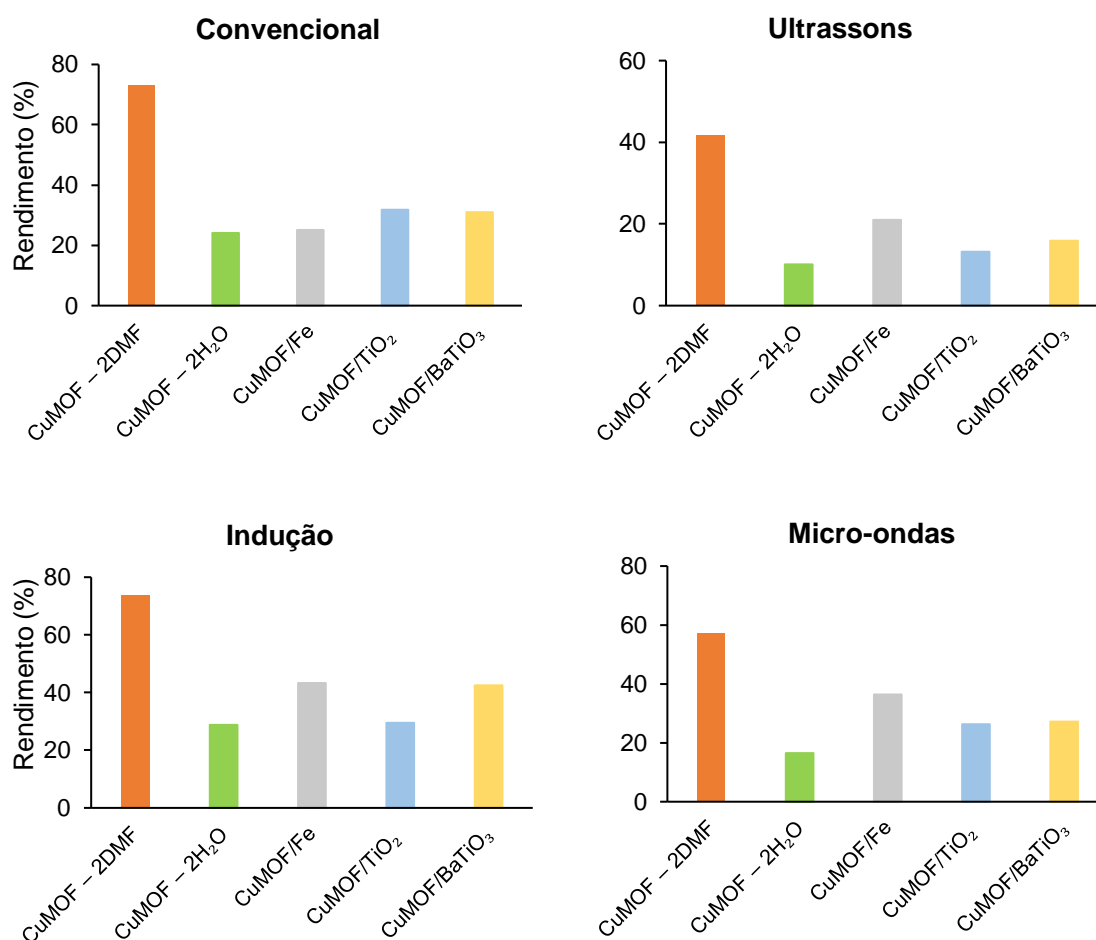
Entrada	Catalisador	Aq. Convencional		Ultrassons*		Indução		Micro-ondas	
		Rendimento <sup>b</sup> (%)	TON <sup>c</sup>	Rendimento <sup>b</sup> (%)	TON <sup>c</sup>	Rendimento <sup>b</sup> (%)	TON <sup>c</sup>	Rendimento <sup>b</sup> (%)	TON <sup>c</sup>
1	<b>CuMOF-2DMF</b>	<b>73,3</b>	<b>106</b>	<b>41,7</b>	<b>61</b>	<b>73,6</b>	<b>107</b>	<b>57,4</b>	<b>83</b>
2	CuMOF-2H <sub>2</sub> O	24,1	43	10,1	18	28,8	51	16,5	29
3	<b>CuMOF/Fe</b>	<b>25,1</b>	<b>46</b>	<b>21,0</b>	<b>39</b>	<b>43,3</b>	<b>80</b>	<b>36,4</b>	<b>67</b>
4	CuMOF/TiO <sub>2</sub>	31,8	62	13,2	26	29,5	58	26,3	52
5	CuMOF/BaTiO <sub>3</sub>	31,0	67	15,9	34	42,5	91	27,2	58

<sup>a</sup> Condições reacionais: quantidade de cada catalisador (10 mg), 1-feniletanol (600 µL, 5 mmol), TBHP 70% sol. aquosa (1376 µL, 10 mmol, 2 eq.), submetidos a 100 °C durante 1 hora. <sup>b</sup> Rendimento molar (%) com base no substrato (moles de produto por 100 moles de substrato), determinados por GC; <sup>c</sup> *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador; \* temperatura máxima atingida por parte do equipamento: 80 °C.

Observando a figura 3.8 o desempenho da espécie CuMOF-2DMF é notório para todos os métodos de aquecimento. Esta espécie segue a fórmula estrutural  $\text{Cu}_2(\text{BTC})_3$ , enquanto todas as outras seguem a estrutura  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ .

Num âmbito geral, é possível perceber que todas as espécies com aditivos nelas incorporados demonstram alguma melhoria no rendimento da acetofenona, quando comparadas com a espécie sem aditivo CuMOF-2H<sub>2</sub>O. Isto é verificado para todos os métodos de aquecimento, o que demonstra a eficácia da incorporação destes aditivos na espécie  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ .

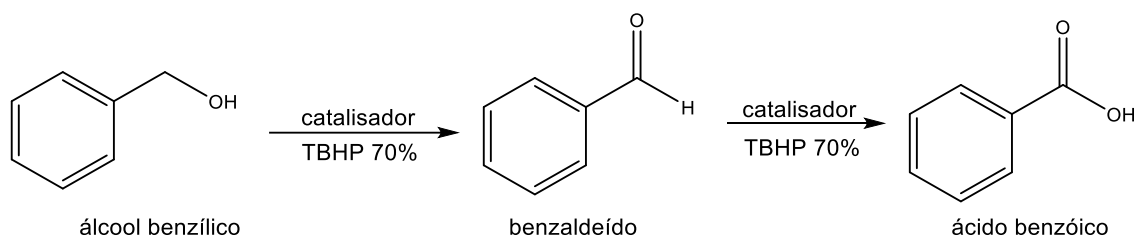
O método de aquecimento que obteve maiores rendimentos relativamente a todos os catalisadores, quer  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  quer  $\text{Cu}_2(\text{BTC})_3$ , foi o aquecimento por indução, obtendo um rendimento máximo de ca. 74% para o CuMOF-2DMF.



**Figura 3.8** – Estudo da influência dos vários métodos de aquecimento nos rendimentos da reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol, com os catalisadores de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (10 mg), com 10 mmol de TBHP 70%, a 100 °C, ao fim de 1 hora.

### 3.3. Oxidação de um álcool primário (álcool benzílico)

Durante este trabalho foi igualmente estudada a reação de oxidação de um álcool primário, tendo-se escolhido o álcool benzílico como substrato modelo (esquema 3.2). Os estudos catalíticos foram realizados com vista à obtenção de processos ambiental e economicamente sustentáveis.



**Esquema 3.2** – Oxidação do álcool benzílico a benzaldeído e a ácido benzóico.

Começou-se por realizar um ensaio em branco e outro com o acetato de cobre(II) monohidratado. Como se pode observar, pela entrada 1 da tabela 3.9, o rendimento obtido através do ensaio em branco foi de apenas 8,1%. Comparando este valor com o obtido quando usado um dos catalisadores, por exemplo, o CuMOF-2H<sub>2</sub>O com que se obtém um rendimento de 10,5% (entrada 3, tabela 3.9), nota-se que a presença da espécie catalítica favorece, de facto, o incremento da produção de benzaldeído e ácido benzóico. Por sua vez, a reação realizada na presença de acetato de cobre(II) resultou num rendimento superior, de 34,2% (TON 34) (vide entrada 2, tabela 3.9), o que seria esperado considerando as condições homogêneas da reação.

**Tabela 3.9** - Ensaio catalítico sem catalisador, com o sal de cobre (II) e com o catalisador CuMOF-2H<sub>2</sub>O, sob aquecimento convencional, na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Rend. Total (%) <sup>b</sup>	Seletividade Benz. (%)	TON <sup>c</sup>
1	-	8,1	>99	-
2	Cu(OAc) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	34,2	77	34
3	CuMOF-2H <sub>2</sub> O	10,5	94	19

<sup>a</sup> Condições reacionais: Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (10 mg, 50 μmol), quantidade de catalisador (CuMOF-2H<sub>2</sub>O – 10 mg, 28 μmol), álcool benzílico (518 μL, 5 mmol), TBHP 70% sol. aquosa (1376 μL, 10 mmol, 2 eq.), a 80 °C, durante 1 hora; <sup>b</sup> Rendimento molar (%) com base no substrato (moles de produto por 100 moles de substrato), determinados por GC; <sup>c</sup> *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador.

### 3.3.1. Otimização das condições reacionais

Procedendo à otimização das condições experimentais desta reação escolheu-se, para o efeito, um dos catalisadores CuMOF-2H<sub>2</sub>O, preparado da forma mais ecológica em que o solvente utilizado na sua síntese foi a água (descrito no capítulo 2.2.1.). Avaliaram-se parâmetros como o uso ou não de solvente, a quantidade de catalisador, a temperatura, o volume e o tipo de oxidante e de aditivo, e a duração da reação.

#### Efeito da presença de solvente

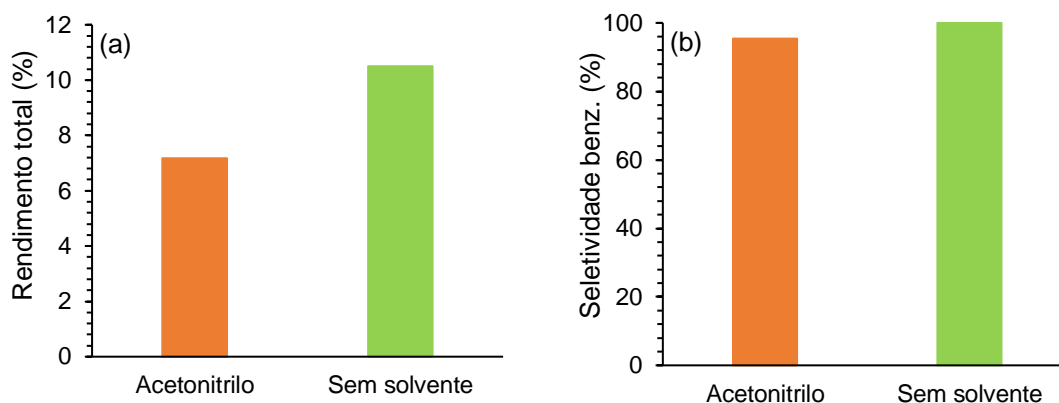
Primeiramente, estudou-se o efeito da presença de solvente (*vide* entradas 1 e 2, tabela 3.10) na presença do catalisador CuMOF-2H<sub>2</sub>O. O solvente escolhido foi o acetonitrilo (3 mL), por já se ter assistido à sua eficácia em reações semelhantes<sup>116</sup> e obtiveram-se valores de 7,2% e 10,5% para a reação com recurso a solvente e sem, respetivamente.

**Tabela 3.10** – Estudo da presença de solvente na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	Solvente	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>
		Benz.	Ác. Benzóico	Total <sup>c</sup>		
1 <sup>e</sup>	MeCN	6,8	0,4	7,2	95	6
2	-	10,5	0,0	10,5	>99	9

<sup>a</sup> Condições reacionais: catalisador CuMOF-2H<sub>2</sub>O (20 mg), álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), TBHP 70% sol. aquosa (1376 µL, 10 mmol, 2 eq.), sob aquecimento convencional, a 80 °C, durante 1 hora; <sup>b</sup> Rendimento molar (%) com base no substrato (moles de produto por 100 moles de substrato), determinados por GC; <sup>c</sup> Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup> *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador; <sup>e</sup> Solvente (acetonitrilo, 3 mL).

Pela figura 3.9 (b) também se repara que, quando a reação é feita sem solvente, a seletividade face ao benzaldeído é total (100%). Desta forma, a presença de solvente, não revela grandes vantagens nesta reação pelo que se efetuaram os restantes ensaios sem o seu uso.



**Figura 3.9** – Estudo do efeito da presença de solvente no rendimento total (a) e na seletividade ao benzaldeído (b) da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, na presença de CuMOF-2H<sub>2</sub>O a 80 °C, ao fim de 1 hora.

#### Efeito da variação da quantidade de catalisador

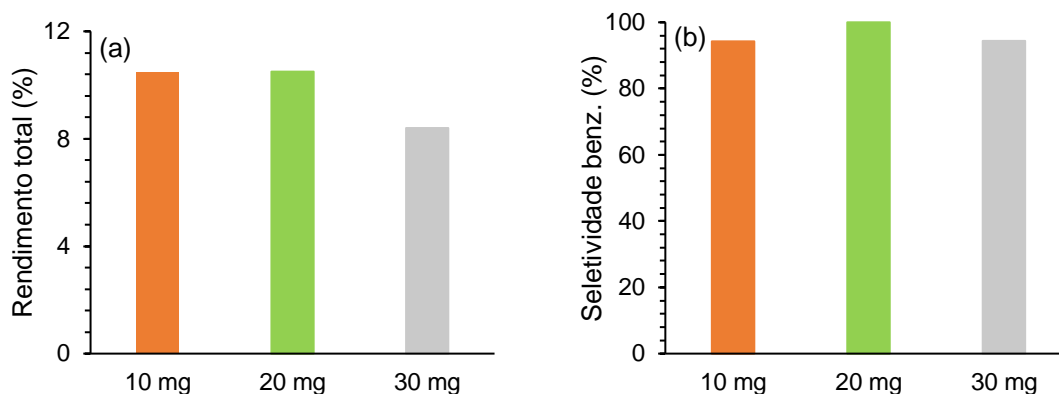
Efetou-se o estudo para três quantidades mássicas de catalisador, 10, 20 e 30 mg e, de acordo com a tabela 3.11, observa-se que tanto usando 10 como 20 mg, o rendimento obtido é de ca. 11%.

**Tabela 3.11** – Estudo da variação de quantidade de catalisador na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	Quant. Cat. (mg)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade Benz. (%)	TON <sup>d</sup>
		Benz.	Ác. Benzóico	Total <sup>c</sup>		
1	10	9,9	0,6	10,5	94	19
2	20	10,5	0,0	10,5	>99	9
3	30	7,9	0,5	8,4	94	5

<sup>a</sup> Condições reacionais: catalisador CuMOF-2H<sub>2</sub>O, álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), TBHP 70% sol. aquosa (1376 µL, 10 mmol, 2 eq.), sob aquecimento convencional, a 80 °C, durante 1 hora; <sup>b</sup> Rendimento molar (%) com base no substrato (moles de produto por 100 moles de substrato), determinados por GC; <sup>c</sup> Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup> *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador.

Observando a figura 3.10 (b) notam-se valores para a seletividade de 94, 100 e 94%, para as quantidades catalíticas de 10, 20 e 30 mg, respetivamente. No entanto, as diferenças observadas, tanto no rendimento obtido como na seletividade, não justificam o gasto de mais massa de catalisador, pelo que se escolhe a quantidade mínima deste (10 mg) para os restantes ensaios.



**Figura 3.10** – Estudo do efeito da quantidade de catalisador no rendimento total (a) e seletividade ao benzaldeído (b) da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, na presença de CuMOF-2H<sub>2</sub>O a 80 °C, ao fim de 1 hora.

#### Efeito da variação da temperatura

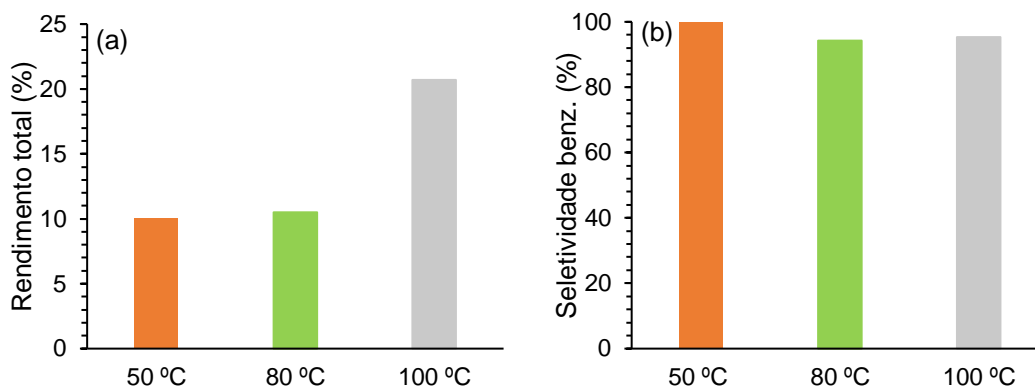
Posteriormente, estudou-se a influência da temperatura (50, 80 e 100 °C) na conversão do álcool benzílico. Pela tabela 3.12 (entrada 1) observa-se uma seletividade total (100%) ao benzaldeído obtendo-se um rendimento de 10,1% e um valor de TON mais inferior (18).

**Tabela 3.12** - Estudo da variação da temperatura na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	T. (°C)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade Benz. (%)	TON <sup>d</sup>
		Benz.	Ác. Benzóico	Total <sup>c</sup>		
1	50	10,1	0,0	10,1	>99	18
2	80	9,9	0,6	10,5	94	19
3	100	19,7	1,0	20,7	95	36

<sup>a</sup> Condições reacionais: catalisador CuMOF-2H<sub>2</sub>O (10 mg), álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), TBHP 70% sol. aquosa (1376 µL, 10 mmol, 2 eq.), sob aquecimento convencional, durante 1 hora; <sup>b</sup> Rendimento molar (%) com base no substrato (moles de produto por 100 moles de substrato), determinados por GC; <sup>c</sup> Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup> *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador.

Pela figura 3.11 (a), o valor mais elevado de conversão ocorre quando a reação é realizada a 100 °C, verificando-se um rendimento de ca. 21%, paralelamente ao que acontece quando se trabalha a 50 ou a 80 °C, onde os valores entre si são bastante idênticos (ca. 11%). Associado ao registo do rendimento total tem-se os valores de seletividade para o benzaldeído, figura 3.11 (b), em que apenas se obtém 100% trabalhando a 50 °C. Com temperaturas de 80 e 100 °C as seletividades são de 94 e 95%, respetivamente, sendo estes valores muito próximos entre si. Deste modo, opta-se por trabalhar a 100 °C considerando os valores referidos de rendimento total e seletividade.



**Figura 3.11** – Estudo do efeito da variação da temperatura no rendimento total (a) e seletividade ao benzaldeído (b) da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, na presença de CuMOF-2H<sub>2</sub>O, ao fim de 1 hora.

### Efeito do tipo de oxidante

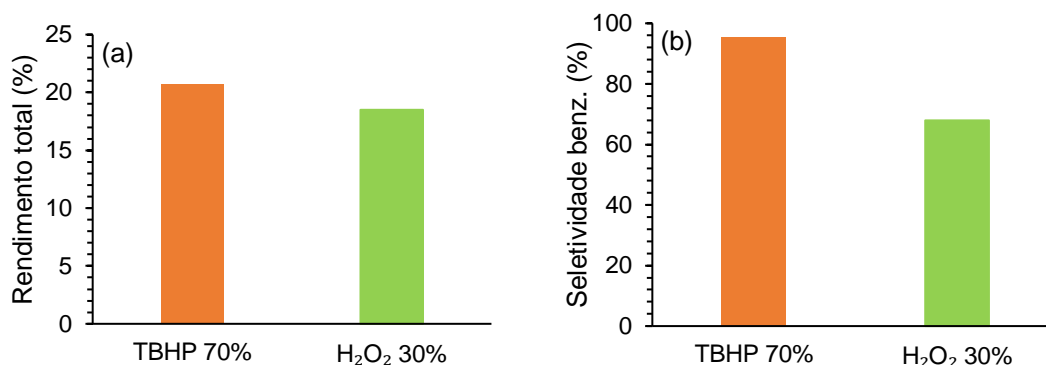
Procedeu-se ao estudo da influência do oxidante na reação e utilizou-se para o efeito *tert*-butilo hidroperóxido (TBHP 70%, solução aquosa) e peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, solução aquosa).

**Tabela 3.13** - Estudo do tipo de oxidante na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	Oxidante	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade Benz. (%)	TON <sup>d</sup>
		Benz.	Ác. Benzóico	Total <sup>c</sup>		
1	TBHP 70%	19,7	1,0	20,7	95	36
2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	12,5	5,9	18,5	68	33

<sup>a</sup> Condições reacionais: catalisador CuMOF-2H<sub>2</sub>O (10 mg), álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), oxidante (10 mmol, 2 eq.), sob aquecimento convencional, a 100 °C, durante 1 hora; <sup>b</sup> Rendimento molar (%) com base no substrato (moles de produto por 100 moles de substrato), determinados por GC; <sup>c</sup> Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup> *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador.

Pelos resultados obtidos, não se registou uma grande diferença entre estes dois oxidantes tendo-se optado pelo que resultou numa maior seletividade. Utilizando o TBHP a 70% obtiveram-se percentagens de ca. 21% para o rendimento e 95% para a seletividade (*vide* figura 3.12) enquanto utilizando o peróxido de hidrogénio tem-se ca. 19% para o rendimento e 68% para a seletividade (*vide* figura 3.12). Tendo em conta o que se referiu anteriormente escolheu-se o TBHP 70%, como oxidante, por ser o mais seletivo para a reação o que, conseqüentemente, permitiu ter-se menos custos associados a uma possível separação.



**Figura 3.12** – Estudo do efeito do tipo de oxidante no rendimento total (a) e seletividade ao benzaldeído (b) da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, na presença de CuMOF-2H<sub>2</sub>O a 100 °C, ao fim de 1 hora.

#### Efeito da variação da quantidade de oxidante

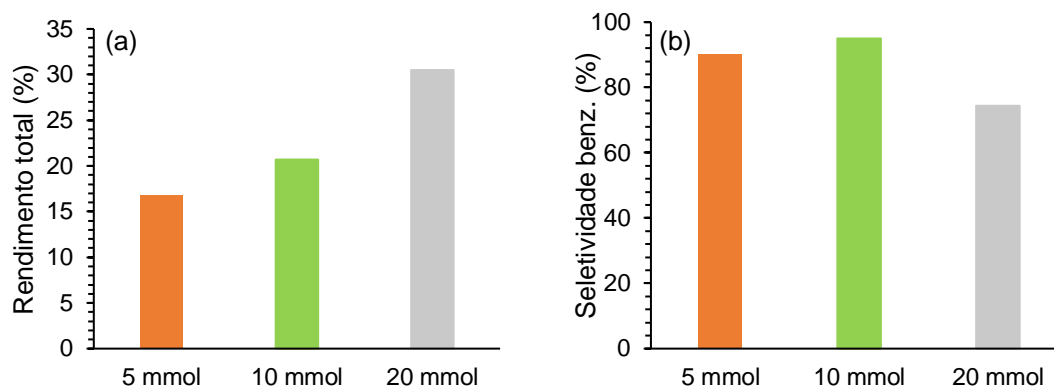
Escolhido o oxidante (TBHP 70%) passou-se para o estudo da quantidade a usar desta substância tendo sido testadas as quantidades de 5, 10 e 20 mmol, relativamente ao substrato. É possível notar um crescimento proporcional dos valores de rendimento obtidos, com o aumento da quantidade de oxidante usada.

**Tabela 3.14** - Estudo da variação da quantidade de oxidante na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	Quant. Oxidante (mmol)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>
		Benz.	Ác. Benzílico	Total <sup>c</sup>		
1	5	15,1	1,7	16,8	90	30
2	10	19,7	1,0	20,7	95	36
3	20	22,7	7,8	30,5	74	54

<sup>a</sup> Condições reacionais: catalisador CuMOF-2H<sub>2</sub>O (10 mg), álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), TBHP 70% sol. aquosa, sob aquecimento convencional, a 100 °C, durante 1 hora; <sup>b</sup> Rendimento molar (%) com base no substrato (moles de produto por 100 moles de substrato), determinados por GC; <sup>c</sup> Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup> *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador.

Utilizando o mínimo de oxidante (5 mmol) verifica-se um valor de rendimento muito baixo para esta reação. Entre as 10 e as 20 mmol constata-se uma diferença significativa de, aproximadamente 10% pelo que se optou por usar 20 mmol, apesar de se verificar uma diminuição da sua seletividade face ao benzaldeído (*vide* figura 3.13 (b)).



**Figura 3.13** – Estudo do efeito da variação da quantidade de TBHP 70% no rendimento total (a) e seletividade ao benzaldeído (b) da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, na presença de CuMOF-2H<sub>2</sub>O a 100 °C, ao fim de 1 hora.

#### Efeito do tipo e quantidade de aditivo

Testou-se o efeito dos aditivos, nomeadamente em termos de quantidade volúmica e do tipo de aditivo, quer seja de natureza básica NaOH [1M] ou ácida HNO<sub>3</sub> a 65%, na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.

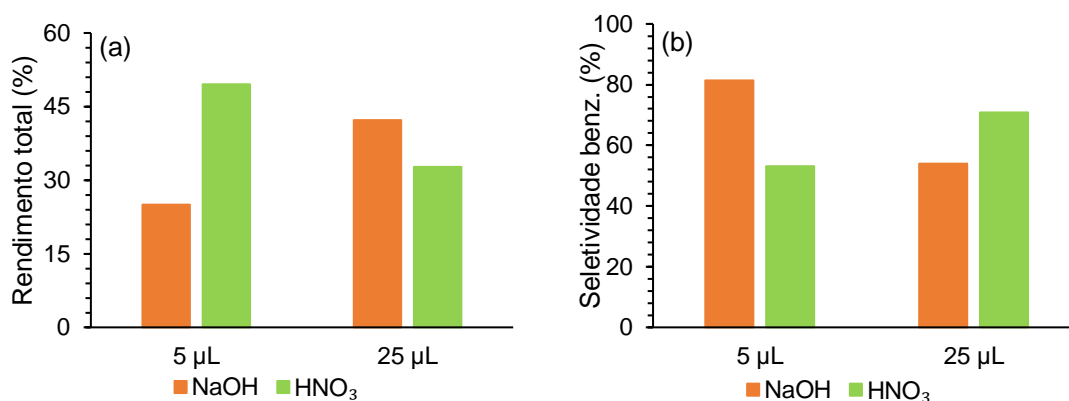
**Tabela 3.15** - Estudo da variação do tipo e quantidade de aditivo na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	Aditivo	Quant. aditivo (μL)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade Benz. (%)	TON <sup>d</sup>
			Benz.	Ác. Benzóico	Total <sup>c</sup>		
1	NaOH [1M]	5	20,3	4,7	25,0	81	44
		25	22,8	19,5	42,3	54	75
2	HNO <sub>3</sub> , 65%	5	26,3	23,3	49,5	53	87
		25	23,2	9,6	32,7	71	58

<sup>a</sup> Condições reacionais: catalisador CuMOF-2H<sub>2</sub>O (10 mg), álcool benzílico (518 μL, 5 mmol), TBHP 70% sol. aquosa (2752 μL, 20 mmol, 4 eq.), sob aquecimento convencional, a 100 °C, durante 1 hora; <sup>b</sup> Rendimento molar (%) com base no substrato (moles de produto por 100 moles de substrato), determinados por GC; <sup>c</sup> Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup> *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador.

Pela figura 3.14 (a), utilizando a quantidade mínima de aditivo ácido (5 μL, HNO<sub>3</sub>), nota-se que este tem um efeito promotor, comparativamente ao aditivo básico, pois obtém-se ca. 50% de rendimento. Contrariamente ao que se verifica para a quantidade mínima de aditivo básico (5 μL, NaOH), utilizando uma maior quantidade deste (25 μL, NaOH), verifica-se que se obtêm valores de rendimento mais altos (42,3%). Por outro lado, quando se aumenta o volume de ácido nítrico, nota-se um decréscimo na quantidade de ácido benzóico produzida e, conseqüentemente, no rendimento total.

Apesar de se constatar que, com um volume de 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$ , a reação alcança a maior quantidade de produto final, optou-se por não se utilizar qualquer espécie de aditivo, uma vez que se detetou que parte do catalisador era dissolvido. Desta forma, não se conseguiria reaproveitar o catalisador noutras reações, pelo que deixava de ser um processo tão ecológico. Neste caso, a importância da reutilização sobrepôs-se à do rendimento obtido.



**Figura 3.14** – Estudo do efeito do tipo e volume de aditivo no rendimento total (a) e seletividade ao benzaldeído (b) da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, na presença de  $\text{CuMOF-2H}_2\text{O}$  a 100  $^\circ\text{C}$ , ao fim de 1 hora.

#### Efeito da variação do tempo de reação

Por último, efetuou-se o estudo da variação do tempo reacional e, para tal submeteu-se a reação a meia hora, 1, 2, 4 e 8 horas.

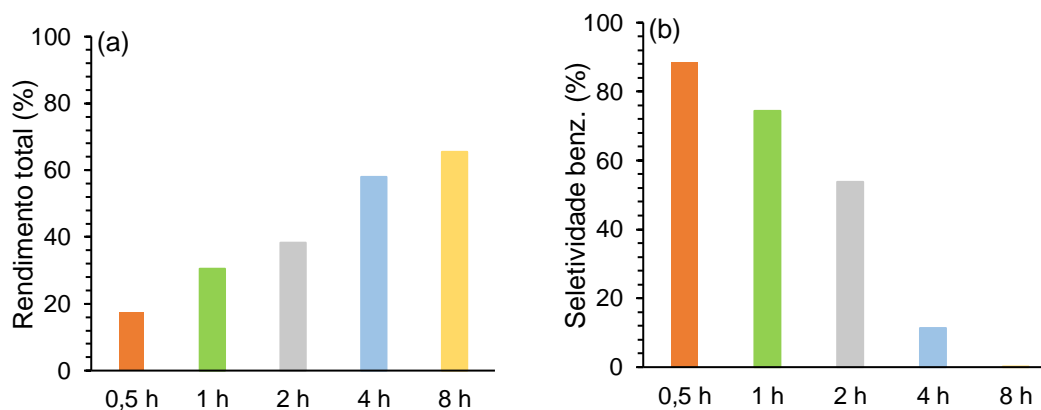
Observando a tabela 3.16 (entrada 5) verifica-se a clara eficácia de submeter a reação durante 8 horas em termos de conversão de álcool benzílico (65,5%). Quando submetida a reação durante este período, verificou-se que todo o benzaldeído foi consumido pelo que houve 100% de conversão a ácido benzóico, não se dando continuidade ao estudo com tempos de reação mais elevados. Efetuando a comparação entre os diversos TOFs, consoante o número de horas, verificam-se valores de 62, 54, 34, 26 e 14  $\text{h}^{-1}$ , para 0,5, 1, 2, 4 e 8 horas, respetivamente, pelo que, tanto 30 minutos como 1 hora se demonstraram como os tempos mais vantajosos.

**Tabela 3.16** - Estudo da variação do tempo na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.<sup>a</sup>

Entrada	Tempo (h)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade Benzaldeído (%)	TON <sup>d</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>
		Benz.	Ác. Benzóico	Total <sup>c</sup>			
1	0,5	15,7	2,0	17,7	89	31	62
2	1	22,7	7,8	30,5	74	54	54
3	2	20,6	17,7	38,3	54	68	34
4	4	6,6	51,5	58,0	11	102	26
5	8	0,0	65,5	65,5	0	116	14

<sup>a</sup> Condições reacionais: catalisador CuMOF-2H<sub>2</sub>O (10 mg), álcool benzílico (518 µL, 5 mmol), TBHP 70% sol. aquosa (2752 µL, 20 mmol, 4 eq.), sob aquecimento convencional, a 100 °C; <sup>b</sup> Rendimento molar (%) com base no substrato (moles de produto por 100 moles de substrato), determinados por GC; <sup>c</sup> Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup> *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador; <sup>e</sup> *Turnover frequency* = moles de produto por moles de catalisador/hora.

Analisando o gráfico das seletividades, figura 3.15 (b), nota-se que à medida que o número de horas aumenta a seletividade ao benzaldeído vai baixando, o que seria expectável, uma vez que este aldeído vai oxidando a ácido benzóico ao longo do tempo. Através desta mesma figura percebe-se, também, que é com 30 minutos e com 1 hora que se obtêm as maiores percentagens de seletividade face ao benzaldeído, no entanto, optou-se por escolher a duração de 1 hora como a condição otimizada tendo em conta que foi com este tempo que se obteve uma maior quantidade de produto desejado (benzaldeído) (22,7%, *vide* entrada 2, tabela 3.16).



**Figura 3.15** – Estudo do efeito do tempo de reação (0,5, 1, 2, 4 ou 8 horas) no rendimento total (a) e seletividade ao benzaldeído (b) da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, na presença de CuMOF-2H<sub>2</sub>O a 100 °C.

#### Condições otimizadas para a oxidação do álcool benzílico:

Com o estudo apresentado anteriormente foi possível determinar as melhores condições a utilizar para submeter os restantes catalisadores Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> aos diferentes

modos de aquecimento (*vide* tabela 3.17), tal como aconteceu para o substrato 1-feniletanol.

**Tabela 3.17** - Condições reacionais otimizadas para a oxidação peroxidativa do álcool benzílico.

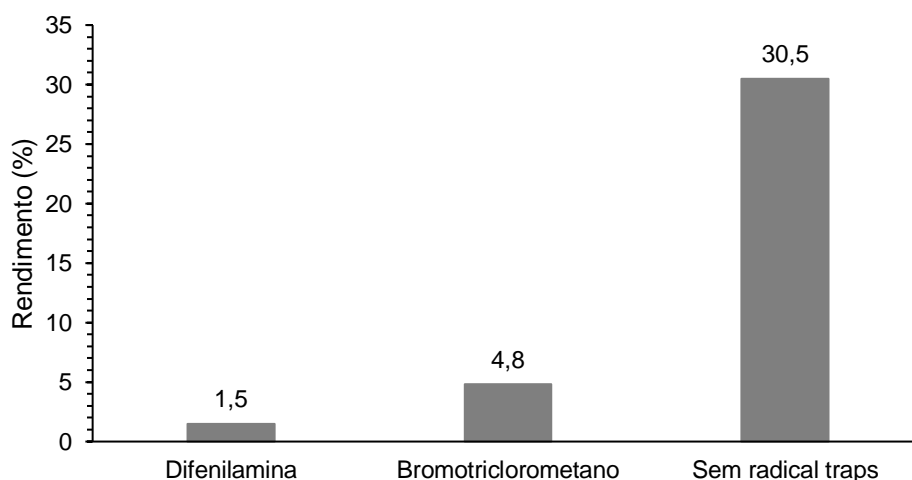
Condições otimizadas (álcool benzílico)	
Catalisador (mg)	10
Oxidante (mmol)	20
Tempo (h)	1
Temperatura (°C)	100

### 3.3.2. Efeito da Difenilamina e do Bromotriclorometano como *radical traps*

Tal como se fez para a reação de oxidação do 1-feniletanol realizaram-se também ensaios para a oxidação do álcool benzílico, com a difenilamina (PH<sub>2</sub>NH) e com o bromotriclorometano (CBrCl<sub>3</sub>), atuando estas espécies como *radical traps*.

Submeteram-se ambas as reações a 100 °C, durante 1 hora, com 10 mg de catalisador CuMOF-2H<sub>2</sub>O, 5 mmol de substrato, 20 mmol de TBHP 70% e 20 mmol de difenilamina ou 5 mmol de bromotriclorometano.

Compararam-se os resultados obtidos com a reação efetuada sem qualquer espécie radicalar (rendimento de 30,5%, entrada 2, tabela 3.16) e o decréscimo de rendimento é notório. A informação que se retira a partir da figura 3.16 é que ambas as espécies (difenilamina e bromotriclorometano) conseguiram funcionar como *traps* tanto de oxigénio como de carbono impossibilitando a formação dos produtos adjacentes à oxidação do álcool benzílico.



**Figura 3.16** - Estudo do efeito da *radical trap* no rendimento total, na presença do catalisador CuMOF-2H<sub>2</sub>O, para a reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, a 100 °C, ao fim de 1 hora.

Desta forma, admite-se que a reação peroxidativa do álcool benzílico, na presença de um catalisador metálico cobre(II) e TBHP 70% como oxidante, segue um mecanismo radicalar e este enuncia-se de seguida.<sup>91</sup>

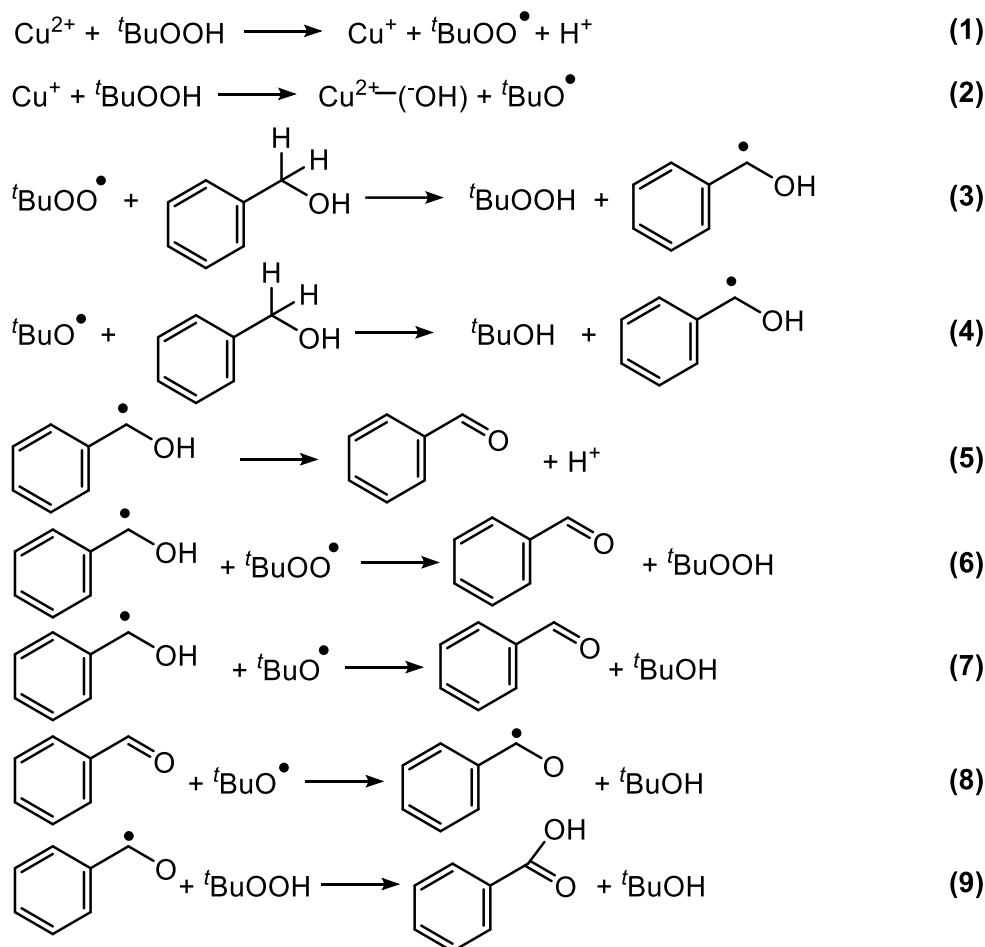


Figura 3.17 - Mecanismo proposto para a oxidação peroxidativa do álcool benzílico com TBHP 70%.<sup>91</sup>

### 3.3.3. Aplicação das condições otimizadas para os diferentes métodos de aquecimento

Tal como foi feito para a outra reação de oxidação estudada neste trabalho, também aqui, na oxidação do álcool benzílico, foram aplicadas as condições otimizadas e explicitadas anteriormente.

Como se pode perceber, pela tabela 3.18, o catalisador com maior destaque em todos os métodos de aquecimento volta a ser o CuMOF-2DMF, tal como aconteceu previamente para a reação de oxidação do 1-feniletanol. Com a utilização deste catalisador foi possível chegar a um rendimento de aproximadamente 87% e um valor de TON de 126, usando a placa de indução. Pelos dados desta tabela é ainda possível de observar bons resultados para esta reação, em praticamente todos os métodos de

aquecimento estudados, com a exceção da radiação ultrassónica, onde se verificaram os valores mais baixos de rendimento e consequentemente dos seus valores de TON. Como já foi mencionado antes, os ensaios de ultrassons foram realizados a 80 °C (devido a limitações do banho ultrassónico), pelo que não se conseguiu atingir a temperatura pretendida de 100 °C, para este estudo. Tal pode ser usado como justificação para este modo de aquecimento ser menos eficaz, uma vez que não foi atingida a temperatura desejada, tendo-se efetuado os ensaios catalíticos com menos 20 °C do que era esperado.

De uma maneira geral, percebe-se que é na indução que se concentram os valores de rendimento mais altos, seguido da radiação micro-ondas, terminando no aquecimento convencional e na radiação ultrassónica.

**Tabela 3.18** - Valores de rendimento obtidos para os catalisadores de cobre sintetizados, na reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, submetidos a diferentes métodos de aquecimento.<sup>a</sup>

Entrada.	Catalisador	Aq. Convencional			Ultrassons*			Indução			Micro-ondas		
		$\eta$ (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>	Selet. Benz. (%)	$\eta$ (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>	Selet. Benz. (%)	$\eta$ (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>	Selet. Benz. (%)	$\eta$ (%) <sup>b</sup>	TON <sup>c</sup>	Selet. Benz. (%)
<b>1</b>	<b>CuMOF-2DMF</b>	<b>52,7</b>	<b>77</b>	<b>19</b>	<b>55,2</b>	<b>80</b>	<b>56</b>	<b>86,9</b>	<b>126</b>	<b>3</b>	<b>59,0</b>	<b>86</b>	<b>11</b>
2	CuMOF-2H <sub>2</sub> O	30,5	54	74	17,6	31	85	12,3	22	90	34,5	61	74
<b>3</b>	<b>CuMOF/Fe</b>	<b>45,3</b>	<b>84</b>	<b>43</b>	<b>21,9</b>	<b>40</b>	<b>76</b>	<b>45,0</b>	<b>83</b>	<b>34</b>	<b>54,0</b>	<b>100</b>	<b>38</b>
4	CuMOF/TiO <sub>2</sub>	32,7	64	62	15,0	29	84	44,0	86	34	28,3	56	69
5	CuMOF/BaTiO <sub>3</sub>	36,3	78	63	21,6	46	80	40,6	87	18	42,8	92	52

<sup>a</sup> Condições reacionais: quantidade de cada catalisador (10 mg), álcool benzílico (518  $\mu$ L, 5 mmol), TBHP 70% sol. aquosa (2752  $\mu$ L, 20 mmol, 4 eq.), submetidos a 100 °C, durante 1 hora; <sup>b</sup> Rendimento molar (%) com base no substrato (moles de produto por 100 moles de substrato), determinados por GC; <sup>c</sup> *Turnover number* = moles de produto por mole de catalisador; \* temperatura máxima atingida por parte do equipamento: 80 °C.

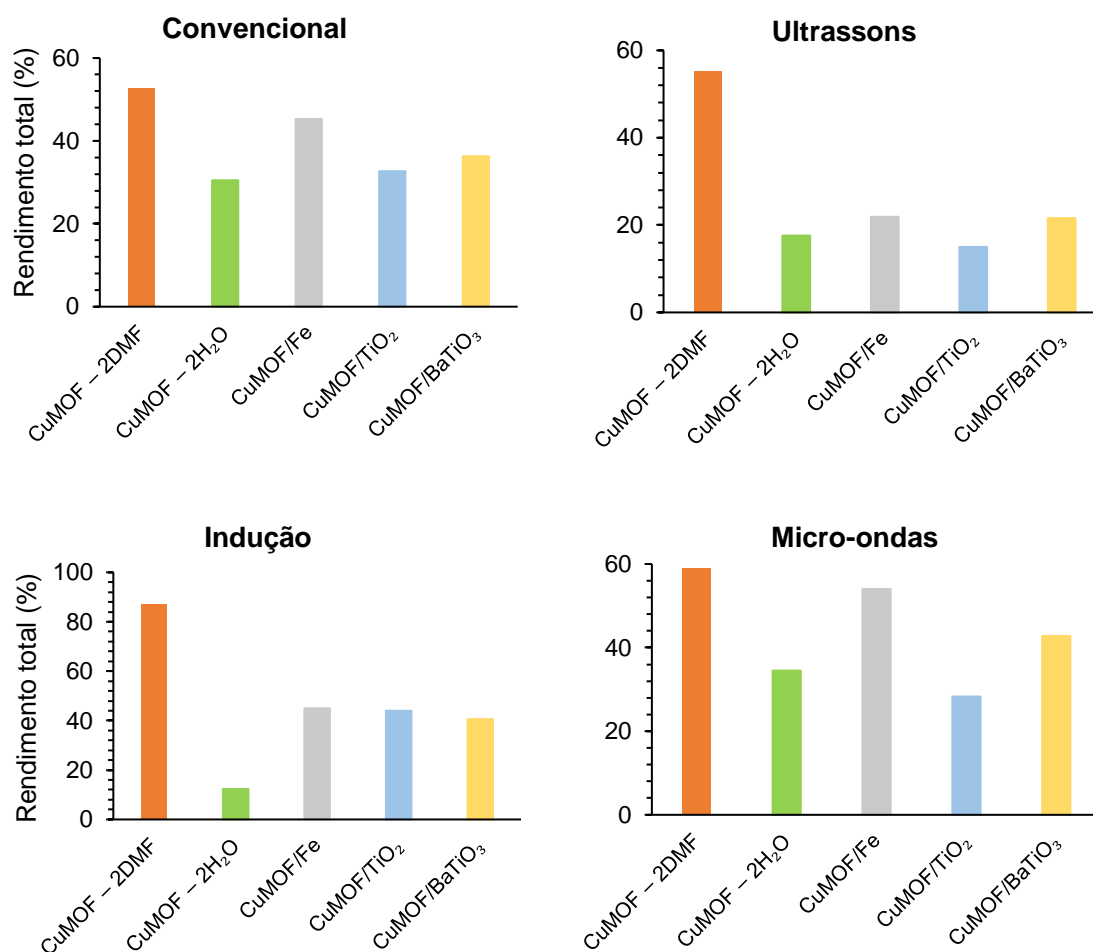
Da mesma forma que se procedeu à representação gráfica dos valores para o 1-feniletanol, o mesmo procedimento acontece para o estudo referente ao álcool benzílico. Assim, os valores de rendimento total e seletividades, para os diferentes métodos de aquecimento, enunciam-se na figura 3.18.

O primeiro estudo remete ao aquecimento convencional e, observando a tabela 3.18 percebe-se que os catalisadores CuMOF-2DMF e o CuMOF/Fe são os catalisadores que permitem a obtenção de mais quantidade de produto final, sendo as suas percentagens de 52,7 e 45,3%, respetivamente. De uma forma geral, os outros três catalisadores tomam valores muito similares entre si, andando na ordem dos 30%.

O aquecimento por ultrassons permitiu, mais uma vez, destacar o catalisador CuMOF-2DMF, com um rendimento notório de 55,2%. Quando observados os desempenhos dos restantes catalisadores, vê-se que todos eles atingem valores muito aproximados (entre os 15% e os 22%), no entanto, muito mais inferiores quando comparados com o catalisador CuMOF-2DMF. Seria expectável notar-se uma maior relevância, ou melhor resposta, usando o catalisador com aditivo de titanato de bário, no entanto, não se verificou grande destaque.

Através da fonte de aquecimento por indução percebeu-se que o CuMOF-2DMF tomou destaque mais uma vez, atingindo um rendimento muito elevado de ca. 87%. Os catalisadores com os aditivos de ferro, dióxido de titânio e titanato de bário, atingem rendimentos inferiores de 45, 44 e 40,6%, respetivamente. O catalisador que apresenta um menor desempenho é o CuMOF-2H<sub>2</sub>O, com um rendimento de apenas 12,3%, valor este muito inferior quando comparado com os restantes. Através desta via alternativa previa-se que o catalisador com aditivo de ferro originasse rendimentos mais elevados, o que aconteceu, tendo em conta os restantes ensaios.

Com a utilização das radiações micro-ondas, como fonte de aquecimento alternativa ao meio reacional, verificou-se que tanto o CuMOF-2DMF como o CuMOF/Fe obtêm rendimentos com valores promissores e muito semelhantes entre si, 59 e 54%, respetivamente. O catalisador CuMOF/BaTiO<sub>3</sub>, demonstra também ter um bom desempenho nestas condições, apresentando um rendimento de ca. 43%. As restantes substâncias catalíticas, CuMOF-2H<sub>2</sub>O e CuMOF/TiO<sub>2</sub> obtiveram rendimentos de 34,5 e 28,3%, respetivamente. Em suma, a radiação micro-ondas parece funcionar como método de aquecimento, para toda esta gama de catalisadores.



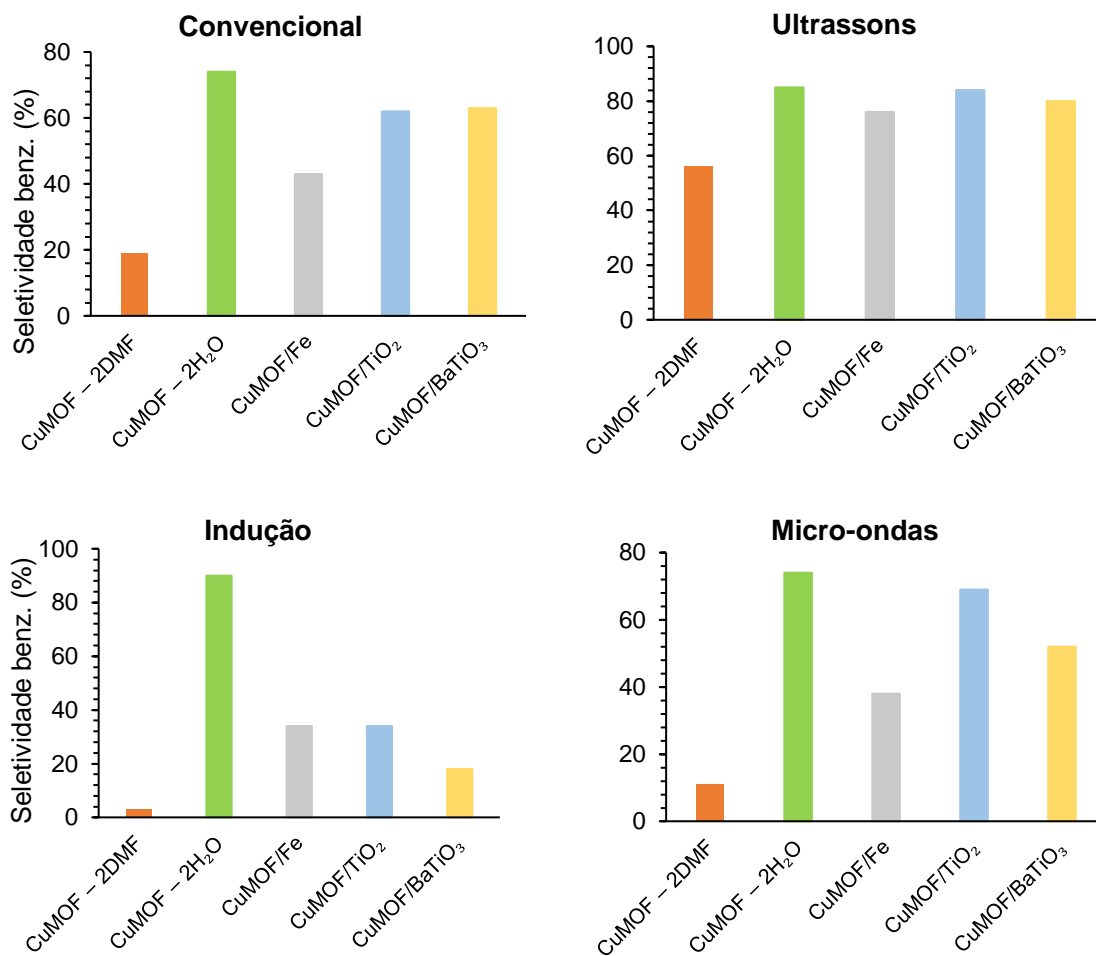
**Figura 3.18** – Estudo da influência dos vários métodos de aquecimento nos rendimentos da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, com os catalisadores de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (10 mg), com 20 mmol de TBHP 70%, a 100 °C, ao fim de 1 hora.

Observando a figura 3.19, relativamente às seletividades e para o aquecimento convencional, nota-se que é com o catalisador CuMOF-2H<sub>2</sub>O que se obtém a maior seletividade ao benzaldeído (74%), contrariamente ao que foi verificado anteriormente pelos seus rendimentos (*vide* figura 3.18) Os catalisadores que obtiveram os maiores valores de rendimento (CuMOF-2DMF e CuMOF/Fe), por outro, lado obtiveram os valores de seletividade mais baixos (19 e 43%, respetivamente). O facto destes catalisadores obterem baixas seletividades ao benzaldeído significa que são mais ativos no que diz respeito à formação do segundo produto da reação (ácido benzóico) o que não era tão desejável. Desta forma e, pela análise e ligação destes dois parâmetros, percebeu-se que é com a utilização do catalisador CuMOF-2H<sub>2</sub>O que se conseguiu um processo mais seletivo ao benzaldeído (*vide* figura 3.19)

Para o método ultrassónico e, de uma forma geral, todos os catalisadores apresentaram elevada seletividade face ao benzaldeído. A espécie CuMOF-2DMF apresentou o valor mais baixo (56%) contrariamente ao que se verificou no caso do rendimento.

Relativamente à fonte de aquecimento indutiva, registou-se o valor máximo de seletividade (90%) para o catalisador CuMOF-2H<sub>2</sub>O. O facto de a água ser um líquido com elevada condutibilidade térmica permite a eficiente dissipação de calor e, conseqüentemente, mais energia disponível para a reação. Os restantes catalisadores obtiveram valores inferiores de seletividade, nomeadamente o CuMOF-2DMF, que apenas registou 3% de seletividade ao benzaldeído. Esta espécie (CuMOF-2DMF) demonstrou-se como a menos seletiva, enquanto o CuMOF-2H<sub>2</sub>O se demonstrou como sendo o mais seletivo.

Por último, aplicou-se a radiação micro-ondas como fonte de aquecimento e notou-se que os catalisadores CuMOF-2H<sub>2</sub>O e CuMOF/TiO<sub>2</sub> foram os mais seletivos ao benzaldeído, registando valores de 74 e 69%, respetivamente. Por outro lado, o CuMOF-2DMF revelou-se como sendo o menos seletivo (11%).



**Figura 3.19** - Estudo da influência dos vários métodos de aquecimento nas seletividades ao benzaldeído da reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico, com os catalisadores de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (10 mg), com 20 mmol de TBHP 70%, a 100 °C, ao fim de 1 hora.



#### **4. REAÇÃO EM CASCATA DESACETILAÇÃO-KNOEVENAGEL**

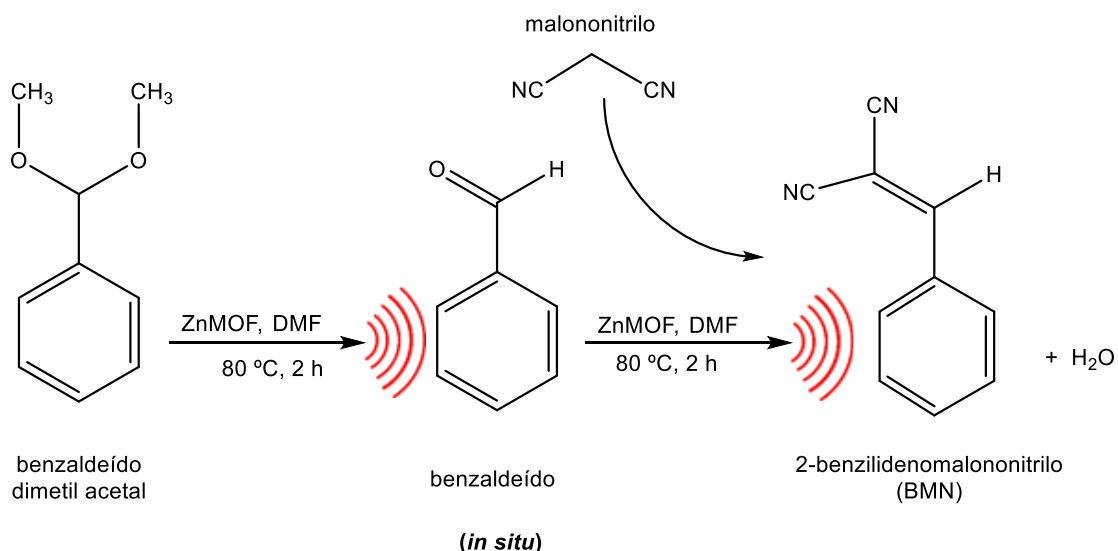


## 4.1. Preâmbulo

Para além das reações abordadas referentes à oxidação de álcoois estudou-se, também, a reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel. Foram aplicados catalisadores de zinco(II) e os catalisadores de cobre(II) sintetizados no presente trabalho.

## 4.2. Reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel

A presente reação envolveu dois passos sequenciais em que o primeiro diz respeito à formação *in situ* do intermediário benzaldeído, através da desacetilação do material de partida (benzaldeído dimetil acetal) catalisada pelos centros de zinco(II), e o segundo remeteu à produção do 2-benzilidenomalononitrilo pela reação de condensação de Knoevenagel. Neste último passo previu-se uma interação, entre parte do grupo carbonilo do benzaldeído e do grupo ciano do malononitrilo, juntamente com os centros ácidos de zinco(II) obtendo-se o produto final. A reatividade do aldeído aromático cresceu devido ao aumento da eletrofilia do grupo carbonilo e da acidez do grupo metileno. Isto permitiu a abstração dos prótons da mistura de metileno, pelos centros básicos, obtendo-se uma espécie nucleofílica capaz de atacar o grupo carbonilo e, conseqüentemente, formar uma nova ligação C-C. No final, tomou lugar uma simples desidratação e obteve-se o produto de interesse, 2-benzilidenomalononitrilo (esquema 4.1).<sup>117</sup>



**Esquema 4.1** – Reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel assistida por ultrassons e catalisada por compostos de zinco(II).

Esta reação foi assistida por radiação ultrassônica, recorrendo a um banho de ultrassons, e os compostos que foram testados como potenciais catalisadores heterogêneos foram compostos poliméricos de zinco(II) baseados em determinados ligandos (H<sub>2</sub>L1=ácido 5-

((pirenil-1-metil)amino)isofáltico e H<sub>2</sub>L2=ácido 5-((antraceniil-9-metil)amino)isofáltico) com um grupo funcional ácido amino-isofáltico. Os compostos são: [Zn(L1)(DMF)]<sub>n</sub> com DMF=dimetilformamida, [Zn(L1)(NMF)]<sub>n</sub> com NMF=N-metilformamida, [Zn(L1)(4,4'-Bipy)]<sub>n</sub>, a estrutura unidimensional (1D) [Zn(L2)(DMF)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.n(H<sub>2</sub>O) e a estrutura bidimensional (2D) [Zn<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>(DMF)(MeOH)]<sub>n</sub>.

Estes compostos foram gentilmente cedidos pelo Dr. Anirban Karmakar (CQE/IST) e sintetizados através do método solvotermal e as suas respetivas condições de síntese enunciam-se de seguida (tabela 4.1).

**Tabela 4.1** - Condições de síntese para os ZnMOFs.<sup>a</sup>

Catalisador	Ligando	Metal	Solvente
[Zn(L1)(DMF)] <sub>n</sub> <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> L1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	DMF:MeCN (1:3)
[Zn(L1)(NMF)] <sub>n</sub> <sup>c</sup>	H <sub>2</sub> L1		DMF:MeCN (1:2)
[Zn(L1)(4,4'-Bipy)] <sub>n</sub> <sup>d</sup>	H <sub>2</sub> L1		DMF:EtOH (1:1)
[Zn(L2)(DMF)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> .n(H <sub>2</sub> O) <sup>e</sup>	H <sub>2</sub> L2		DMF:H <sub>2</sub> O (1:2)
[Zn <sub>2</sub> (L2) <sub>2</sub> (DMF)(MeOH)] <sub>n</sub> <sup>f</sup>	H <sub>2</sub> L2		DMF:DMF (1:3)

<sup>a</sup> Condições de síntese: <sup>b</sup> H<sub>2</sub>L1 (10 mg), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (7,48 mg); <sup>c</sup> H<sub>2</sub>L1 (10 mg), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (22,4 mg); <sup>d</sup> H<sub>2</sub>L1 (10 mg), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (8 mg), 4,4'-Bipiridina (4 mg); <sup>e</sup> H<sub>2</sub>L2 (10 mg), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (8 mg); <sup>f</sup> H<sub>2</sub>L2 (10 mg), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (16 mg); a 75 °C, durante 48 horas.

Para além de se testarem os catalisadores de zinco(II), efetuou-se também um ensaio em branco, outro com o sal de Zn(II) (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) e dois com os ligandos H<sub>2</sub>L1 e H<sub>2</sub>L2, individualmente.

Através destes ensaios constatou-se que, na ausência de qualquer espécie catalítica, o intermediário e o produto final não foram detetados (*vide* entrada 1, tabela 4.2). Por sua vez, o sal de zinco(II) conseguiu catalisar, de forma eficiente, o primeiro passo da reação (desacetilação) obtendo-se o intermediário benzaldeído (com um rendimento de 82%), no entanto, não foi detetado nenhum produto derivado da reação de condensação (*vide* entrada 2, tabela 4.2). Relativamente aos ligandos H<sub>2</sub>L1 e H<sub>2</sub>L2, surpreendentemente, a sua presença resultou numa maior conversão, para o primeiro passo da reação em cascata, com 99 e 95% de benzaldeído, respetivamente. Os ligandos não permitiram o registo de nenhuma conversão de benzaldeído a 2-benzilidenomanlononitrilo o que demonstrou a importância do carácter ácido dos catalisadores no primeiro passo reacional.

**Tabela 4.2** - Ensaios catalíticos sem catalisador, com o sal de zinco(II) e com os diferentes ligandos, sob radiação ultrassônica, na reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Rendimento (%) <sup>b</sup>	
		Benzaldeído	BMN <sup>c</sup>
1	-	-	-
2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	82	-
3	H <sub>2</sub> L1	99	-
4	H <sub>2</sub> L2	95	-

<sup>a</sup> Condições reacionais: nitrato de zinco(II) hexahidratado, H<sub>2</sub>L1 e H<sub>2</sub>L2 (1 mol %), benzaldeído dimetil acetal (76 mg, 0,5 mmol), malononitrilo (66 mg, 1,0 mmol), DMF (0,5 mL), a 80 °C, durante 2 horas; <sup>b</sup> Calculado por <sup>1</sup>H RMN; <sup>c</sup> BMN=2-benzilidenomalononitrilo.

#### 4.2.1. Otimização das condições reacionais

Testou-se o efeito da variação de alguns parâmetros como já foi feito, previamente, no capítulo 3, com o objetivo de se otimizarem as condições reacionais. Estudou-se a variação do tempo de reação (0,25, 0,5, 1 e 2 horas), a temperatura (temperatura ambiente, 50 ou 80 °C), o tipo de solvente (dimetilformamida - DMF, acetonitrilo - MeCN, etanol - EtOH ou metanol - MeOH) e a quantidade de catalisador (0,5 ou 1 mol %).

##### Efeito da variação do tempo de reação

O primeiro parâmetro estudado foi a variação do tempo reacional (0,25, 0,5, 1 e 2 horas), e analisou-se a resposta destas cinco espécies catalíticas de zinco(II) no que diz respeito à obtenção do intermediário benzaldeído e do produto final 2-benzilidenomalononitrilo. Para a seleção do catalisador mais promissor, o recurso a tempos de reação mais curtos permitiu saber se se conseguem obter igualmente boas conversões, de forma mais rápida.

Com este estudo percebeu-se que os catalisadores abordados têm comportamentos diferentes entre si apresentando, na sua maioria, seletividades superiores a 40%, para o produto 2-benzilidenomalononitrilo, ao fim de 1 hora de reação. Os catalisadores [Zn(L1)(4,4'-Bipy)]<sub>n</sub> e [Zn(L2)(DMF)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.n(H<sub>2</sub>O) mostraram um menor desempenho ao fim deste tempo reacional, com seletividades de 7 e 16%, respetivamente (*vide* entradas 11 e 15, tabela 4.3).

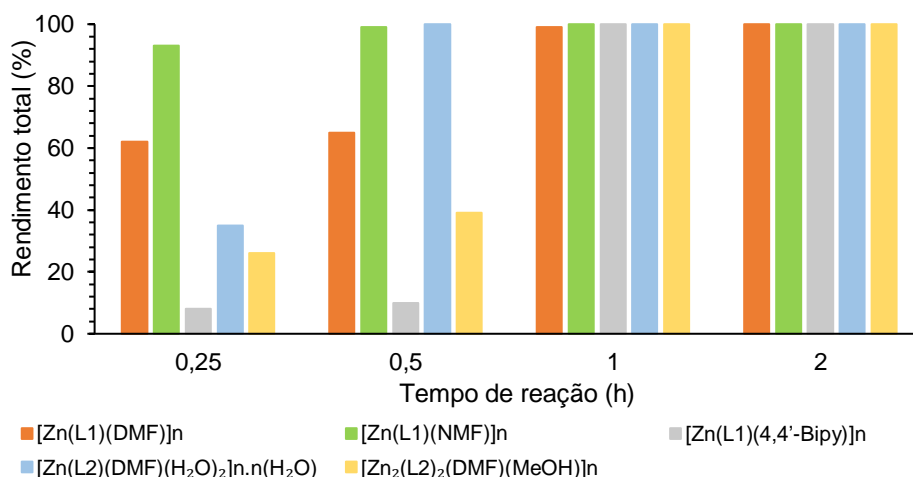
**Tabela 4.3** - Estudo da variação do tempo na reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Tempo (h)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade BMN <sup>d</sup> (%)
			Benz.	BMN <sup>d</sup>	Total <sup>c</sup>	
1	[Zn(L1)(DMF)] <sub>n</sub>	0,25	35	27	62	44
2		0,50	34	31	65	48
3		1	56	43	99	43
4		2	4	96	>99	96
5	[Zn(L1)(NMF)] <sub>n</sub>	0,25	39	54	93	58
6		0,50	19	80	99	81
7		1	5	95	>99	95
8		2	0	>99	>99	100
9	[Zn(L1)(4,4'-Bipy)] <sub>n</sub>	0,25	4	4	8	50
10		0,50	5	5	10	50
11		1	93	7	>99	7
12		2	3	97	>99	97
13	[Zn(L2)(DMF)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> .n(H <sub>2</sub> O)	0,25	24	11	35	31
14		0,50	87	13	>99	13
15		1	84	16	>99	16
16		2	1	99	>99	99
17	[Zn <sub>2</sub> (L2) <sub>2</sub> (DMF)(MeOH)] <sub>n</sub>	0,25	12	14	26	54
18		0,50	14	25	39	64
19		1	24	76	>99	76
20		2	2	98	>99	98

<sup>a</sup> Condições reacionais: 1 mol % de cada catalisador vs substrato, benzaldeído dimetil acetal (76 mg, 0,5 mmol), malononitrilo (66 mg, 1 mmol), DMF (0,5 mL), sob radiação ultrassônica (50/60 Hz) a 80 °C; <sup>b</sup> Calculado por <sup>1</sup>H RMN; <sup>c</sup> Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup> BMN=2-benzilidenomalononitrilo.

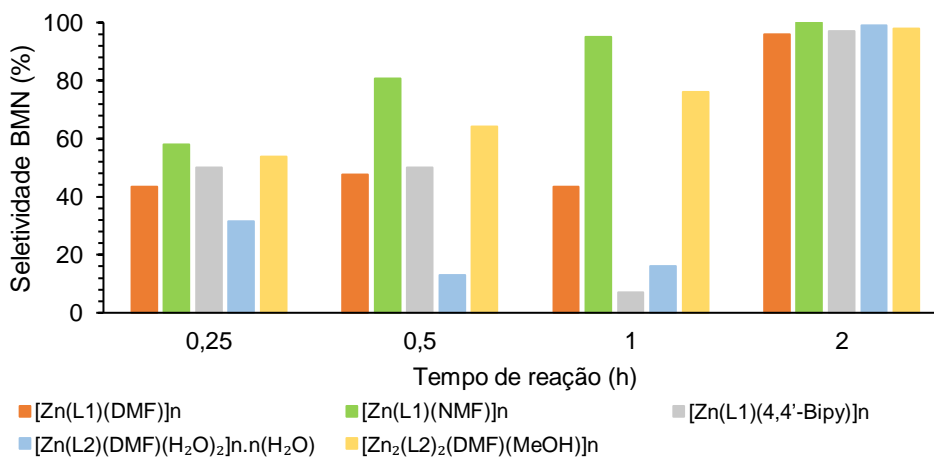
Ao fim de apenas 15 minutos (0,25 horas), todos os catalisadores à exceção do [Zn(L1)(4,4'-Bipy)]<sub>n</sub>, apresentaram bons rendimentos totais (benzaldeído+2-benzilidenomalononitrilo). O [Zn(L1)(DMF)]<sub>n</sub> e o [Zn(L1)(NMF)]<sub>n</sub> apresentaram os valores mais altos de rendimento, de 62 e 93%, respetivamente (*vide* figura 4.1). A espécie [Zn(L1)(4,4'-Bipy)]<sub>n</sub> nem chega a alcançar os 10%.

Ao fim de meia hora, o mesmo comportamento para o catalisador [Zn(L1)(4,4'-Bipy)]<sub>n</sub> continuou a ser verificado, não se tendo observado praticamente nenhuma alteração no seu rendimento total. Notou-se um crescimento por parte do rendimento total de todos os restantes catalisadores. Depois da primeira hora reacional, todos eles alcançaram excepcionais valores de rendimento e o mesmo se verificou, consequentemente, para as 2 horas.



**Figura 4.1** - Estudo do efeito do tempo no rendimento total da reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, com 1 mol% de [Zn(L1)(DMF)]<sub>n</sub>, [Zn(L1)(NMF)]<sub>n</sub>, [Zn(L1)(4,4'-Bipy)]<sub>n</sub>, [Zn(L2)(DMF)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.n(H<sub>2</sub>O) e [Zn<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>(DMF)(MeOH)]<sub>n</sub>, a 80 °C.

A espécie catalítica, em que foi mais notória a melhoria da sua *performance*, foi o [Zn(L1)(NMF)]<sub>n</sub>, uma vez que com a sua empregabilidade se obtiveram as seletividades mais altas, referentes ao produto de interesse (2-benzilidenomalononitrilo), em todo o decorrer da reação (*vide* figura 4.2).



**Figura 4.2** - Estudo do efeito do tempo na seletividade ao 2-benzilidenomalononitrilo da reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, com 1 mol% de [Zn(L1)(DMF)]<sub>n</sub>, [Zn(L1)(NMF)]<sub>n</sub>, [Zn(L1)(4,4'-Bipy)]<sub>n</sub>, [Zn(L2)(DMF)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.n(H<sub>2</sub>O) e [Zn<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>(DMF)(MeOH)]<sub>n</sub>, a 80 °C.

### Efeito do tipo do solvente

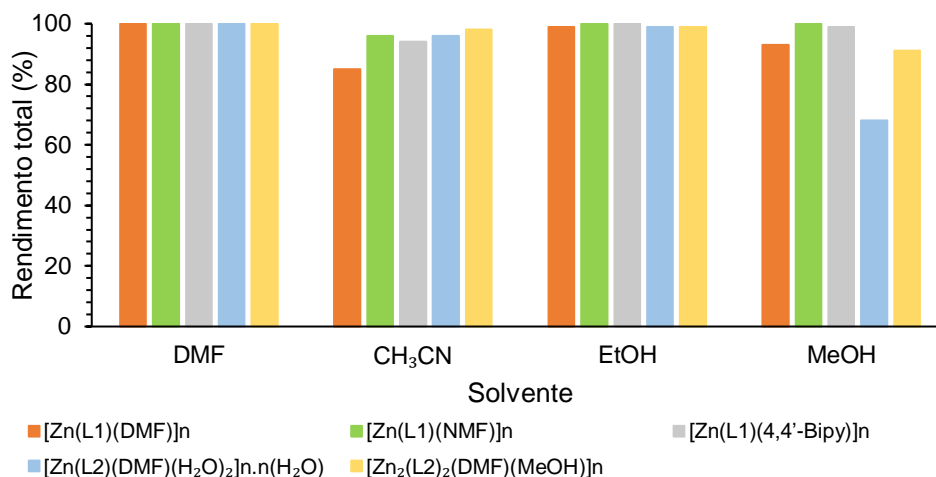
Diferentes solventes, como o acetonitrilo (MeCN), etanol (EtOH), metanol (MeOH) e dimetilformamida (DMF) foram submetidos ao estudo (*vide* tabela 4.4) para se saber qual o mais adequado para a reação em estudo.

**Tabela 4.4** - Estudo da variação do solvente na reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Solvente	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade BMN <sup>d</sup> (%)
			Benz.	BMN <sup>d</sup>	Total <sup>c</sup>	
1	[Zn(L1)(DMF)] <sub>n</sub>	DMF	4	96	>99	96
2		MeCN	85	0	85	0
3		EtOH	36	63	99	64
4		MeOH	22	71	93	76
5	[Zn(L1)(NMF)] <sub>n</sub>	DMF	0	>99	>99	>99
6		MeCN	96	0	96	0
7		EtOH	0	>99	>99	>99
8		MeOH	0	>99	>99	>99
9	[Zn(L1)(4,4'-Bipy)] <sub>n</sub>	DMF	3	97	>99	97
10		MeCN	47	47	94	50
11		EtOH	49	51	>99	51
12		MeOH	2	97	99	98
13	[Zn(L2)(DMF)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> .n(H <sub>2</sub> O)	DMF	1	99	>99	99
14		MeCN	96	0	96	0
15		EtOH	19	80	99	81
16		MeOH	68	0	68	0
17	[Zn <sub>2</sub> (L2) <sub>2</sub> (DMF)(MeOH)] <sub>n</sub>	DMF	2	98	>99	98
18		MeCN	42	56	98	57
19		EtOH	5	94	99	95
20		MeOH	0	91	91	>99

<sup>a</sup> Condições reacionais: 1 mol % de cada catalisador vs. substrato, benzaldeído dimetil acetal (76 mg, 0,5 mmol), malononitrilo (66 mg, 1 mmol), solvente (0,5 mL), sob radiação ultrassônica (50/60 Hz) a 80 °C, durante 2 horas. <sup>b</sup> Calculado por <sup>1</sup>H RMN; <sup>c</sup> Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup> BMN=2-benzilidenomalononitrilo.

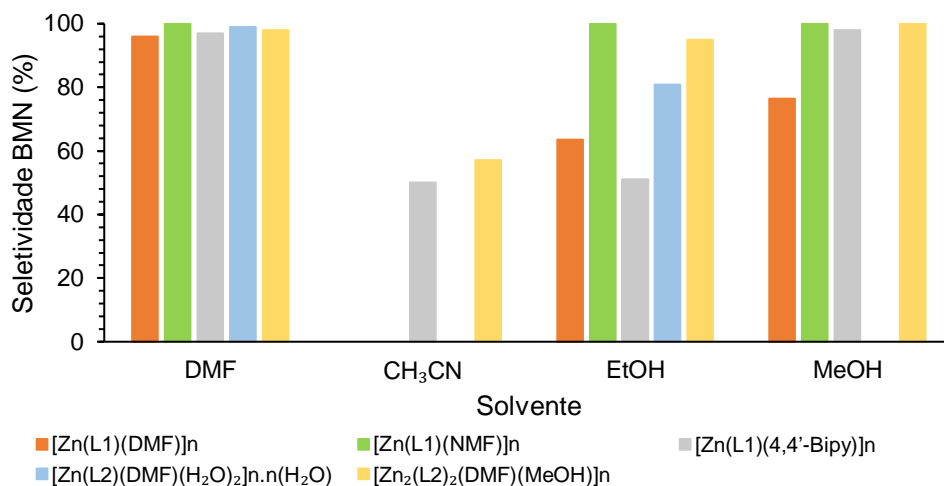
Os testes foram efetuados com todos os catalisadores a 80 °C, durante 2 horas, e os resultados revelaram que a dimetilformamida (DMF) foi o solvente mais promissor, resultando num rendimento de 100% do produto 2-benzilidenomalononitrilo, na presença de [Zn(L1)(DMF)]<sub>n</sub> (vide figura 4.3).



**Figura 4.3** - Estudo do efeito do solvente no rendimento total da reação em cascata Desacetalização-Knoevenagel, com 1 mol% de [Zn(L1)(DMF)]<sub>n</sub>, [Zn(L1)(NMF)]<sub>n</sub>, [Zn(L1)(4,4'-Bipy)]<sub>n</sub>, [Zn(L2)(DMF)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.n(H<sub>2</sub>O) e [Zn<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>(DMF)(MeOH)]<sub>n</sub>, a 80 °C, ao fim de 2 horas.

Para o etanol, metanol e acetonitrilo, apesar de se verificarem conversões elevadas (acima dos 80%), as seletividades para o produto final decresceram para 71 e 63% com metanol e etanol, respetivamente. No caso do acetonitrilo, apenas se teve registo da produção de benzaldeído. Para a espécie [Zn(L1)(NMF)]<sub>n</sub>, todos os solventes, com a exceção do acetonitrilo, apresentaram elevadas seletividades para o produto de interesse (2-benzilidenomalononitrilo). No que diz respeito ao [Zn(L1)(4,4'-Bipy)]<sub>n</sub>, usando dimetilformamida ou metanol obtiveram-se as maiores quantidades de produto desejado, tendo-se verificado ca. 47 e 51% para o acetonitrilo e etanol, respetivamente (*vide* figura 4.4). Utilizando o catalisador [Zn(L2)(DMF)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.n(H<sub>2</sub>O), verificaram-se elevadas seletividades com dimetilformamida e com etanol, no entanto, o mesmo não aconteceu com acetonitrilo nem com metanol, que favoreceram a formação do intermediário benzaldeído (*vide* figura 4.4).

De uma forma geral todos os solventes apresentaram altas seletividades ao produto 2-benzilidenomalononitrilo, tendo o acetonitrilo o valor mais baixo (56%), utilizando a espécie catalítica [Zn<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>(DMF)(MeOH)]<sub>n</sub> (*vide* figura 4.4).



**Figura 4.4** - Estudo do efeito do solvente na seletividade ao 2-benzilidenomalononitrilo da reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, com 1 mol% de [Zn(L1)(DMF)]<sub>n</sub>, [Zn(L1)(NMF)]<sub>n</sub>, [Zn(L1)(4,4'-Bipy)]<sub>n</sub>, [Zn(L2)(DMF)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.n(H<sub>2</sub>O) e [Zn<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>(DMF)(MeOH)]<sub>n</sub>, a 80 °C, ao fim de 2 horas.

#### Efeito da variação da temperatura

Outro parâmetro em estudo foi a temperatura, pelo que se submeteu a reação à temperatura ambiente, a 50 e a 80 °C.

Quando sujeita à temperatura ambiente, apenas o catalisador [Zn(L1)(NMF)]<sub>n</sub> conseguiu passar ao segundo passo da reação em cascata (condensação de Knoevenagel) notando-se uma conversão de 76% ao produto 2-benzilidenomalononitrilo, demonstrando assim a sua eficácia (entrada 5, tabela 4.5). Todos os restantes permitiram apenas que todo o benzaldeído dimetil acetal (material de partida) se convertesse a benzaldeído, sem se obter o 2-benzilidenomalononitrilo.

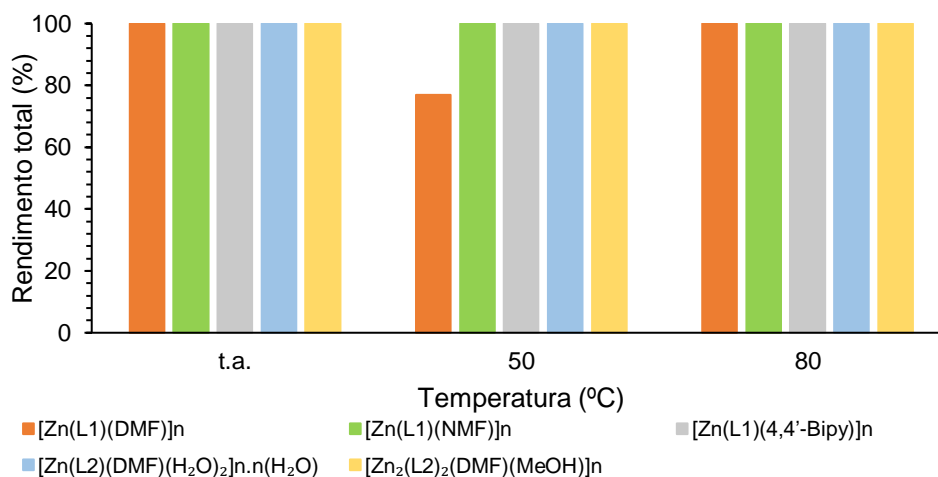
Aumentando para 50 °C ambas as espécies, [Zn(L2)(DMF)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.n(H<sub>2</sub>O) e [Zn<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>(DMF)(MeOH)]<sub>n</sub>, apenas permitiram a formação do intermediário benzaldeído (entradas 14 e 18, tabela 4.5). O catalisador [Zn(L1)(NMF)]<sub>n</sub> conseguiu uma conversão de material de partida de 78% ao 2-benzilidenomalononitrilo (valor mais alto quando comparado com os restantes ensaios para esta temperatura) (entrada 6, tabela 4.5), e os catalisadores [Zn(L1)(4,4'-Bipy)]<sub>n</sub> e [Zn(L1)(DMF)]<sub>n</sub> conversões de 70 e 18%, respetivamente (entradas 10 e 2, tabela 4.5).

**Tabela 4.5** - Estudo da variação da temperatura na reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Temp. (°C)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade BMN <sup>d</sup> (%)
			Benz.	BMN <sup>d</sup>	Total <sup>c</sup>	
1	[Zn(L1)(DMF)] <sub>n</sub>	t.a.	>99	0	>99	0
2		50	59	18	77	23
3		80	4	96	>99	96
5	[Zn(L1)(NMF)] <sub>n</sub>	t.a.	24	76	>99	76
6		50	22	78	>99	78
7		80	0	>99	>99	>99
9	[Zn(L1)(4,4'-Bipy)] <sub>n</sub>	t.a.	>99	0	>99	0
10		50	30	70	>99	70
11		80	3	97	>99	97
13	[Zn(L2)(DMF)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> .n(H <sub>2</sub> O)	t.a.	>99	0	>99	0
14		50	>99	0	>99	0
15		80	1	99	>99	99
17	[Zn <sub>2</sub> (L2) <sub>2</sub> (DMF)(MeOH)] <sub>n</sub>	t.a.	>99	0	>99	0
18		50	>99	0	>99	0
19		80	2	98	>99	98

<sup>a</sup> Condições reacionais: 1 mol % de cada catalisador vs. substrato, benzaldeído dimetil acetal (76 mg, 0,5 mmol), malononitrilo (66 mg, 1 mmol), DMF (0,5 mL), sob radiação ultrassônica (50/60 Hz), durante 2 horas; <sup>b</sup> Calculado por <sup>1</sup>H RMN; <sup>c</sup> Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup> BMN=2-benzilidenomalononitrilo.

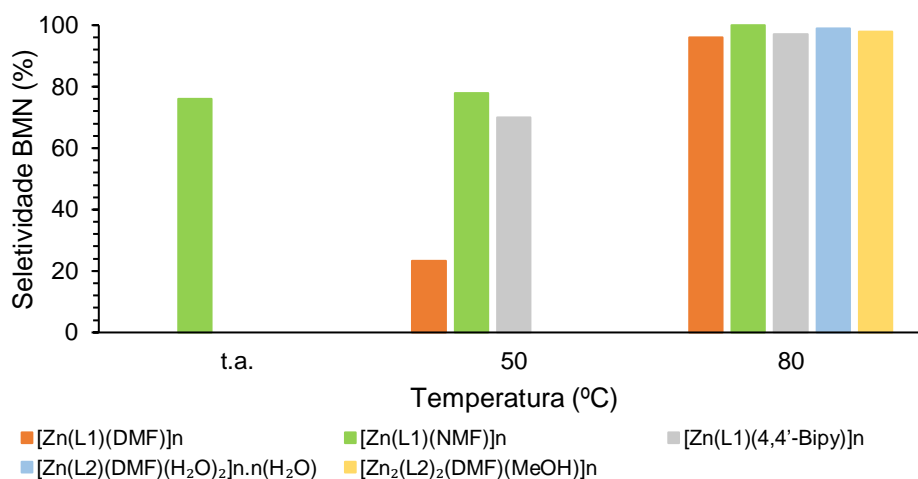
De acordo com a figura 4.5 notou-se que, independentemente da temperatura, houve conversão do benzaldeído dimetil acetal, na sua totalidade, à exceção da utilização do catalisador [Zn(L1)(DMF)]<sub>n</sub> que obteve um rendimento total de 77%, a 50 °C.



**Figura 4.5** - Estudo do efeito da temperatura no rendimento total da reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, com 1 mol % de [Zn(L1)(DMF)]<sub>n</sub>, [Zn(L1)(NMF)]<sub>n</sub>, [Zn(L1)(4,4'-Bipy)]<sub>n</sub>, [Zn(L2)(DMF)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.n(H<sub>2</sub>O) e [Zn<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>(DMF)(MeOH)]<sub>n</sub>, ao fim de 2 horas.

Embora o catalisador  $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{DMF})]_n$  tivesse demonstrado menor conversão a 50 °C, é de notar que, na figura 4.6, este apresenta maior seletividade para o produto de interesse (23%), quando comparado com  $[\text{Zn}(\text{L2})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2]_{n,n}(\text{H}_2\text{O})$  e  $[\text{Zn}_2(\text{L2})_2(\text{DMF})(\text{MeOH})]_n$ , tendo estes apresentado seletividades apenas para o intermediário benzaldeído.

Quando se aumentou a temperatura para 80 °C, a conversão ao produto pretendido melhorou significativamente para os cinco catalisadores, registando-se seletividades acima dos 90% (vide figura 4.6). De uma forma geral, os catalisadores em estudo não se demonstraram seletivos ao 2-benzilidenomalononitrilo, numa gama de temperaturas baixas (com a exceção do catalisador  $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{NMF})]_n$ ), escolhendo-se a temperatura de 80 °C, como a temperatura preferencial.



**Figura 4.6** - Estudo do efeito da temperatura na seletividade ao 2-benzilidenomalononitrilo da reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, com 1 mol % de  $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{DMF})]_n$ ,  $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{NMF})]_n$ ,  $[\text{Zn}(\text{L1})(4,4'\text{-Bipy})]_n$ ,  $[\text{Zn}(\text{L2})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2]_{n,n}(\text{H}_2\text{O})$  e  $[\text{Zn}_2(\text{L2})_2(\text{DMF})(\text{MeOH})]_n$ , ao fim de 2 horas.

#### Efeito da variação da quantidade de catalisador

O último parâmetro abordado foi a quantidade de catalisador necessária para se obter a maior quantidade de produto possível, através dos mínimos recursos.

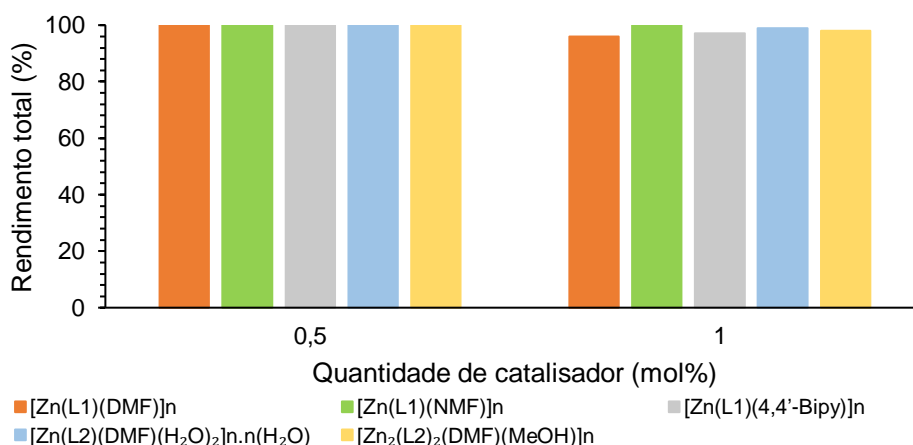
Testou-se numa fase inicial 1 mol%, comparativamente ao substrato, prosseguindo-se o estudo para 0,5 mol%. Os resultados demonstraram que a reação em cascata pode ser eficientemente catalisada pelas substâncias catalíticas presentes ( $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{DMF})]_n$ ,  $[\text{Zn}(\text{L1})(\text{NMF})]_n$ ,  $[\text{Zn}(\text{L1})(4,4'\text{-Bipy})]_n$ ,  $[\text{Zn}(\text{L2})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2]_{n,n}(\text{H}_2\text{O})$  e  $[\text{Zn}_2(\text{L2})_2(\text{DMF})(\text{MeOH})]_n$ ), com conversão quase completa do benzaldeído dimetil acetal, para todos os catalisadores, para qualquer uma das quantidades estudadas (vide tabela 4.6).

**Tabela 4.6** - Estudo da variação da quantidade de catalisador na reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Quant. Cat. (mol%)	Rendimento (%) <sup>b</sup>			Seletividade BMN <sup>d</sup> (%)
			Benz.	BMN <sup>d</sup>	Total <sup>c</sup>	
1	[Zn(L1)(DMF)] <sub>n</sub>	0,5	0	>99	>99	>99
2		1	4	96	>99	96
5	[Zn(L1)(NMF)] <sub>n</sub>	0,5	0	>99	>99	>99
6		1	0	>99	>99	>99
9	[Zn(L1)(4,4'-Bipy)] <sub>n</sub>	0,5	0	>99	>99	>99
10		1	3	97	>99	97
13	[Zn(L2)(DMF)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> .n(H <sub>2</sub> O)	0,5	0	>99	>99	>99
14		1	1	99	>99	99
17	[Zn <sub>2</sub> (L2) <sub>2</sub> (DMF)(MeOH)] <sub>n</sub>	0,5	0	>99	>99	>99
18		1	2	98	>99	98

<sup>a</sup> Condições reacionais: benzaldeído dimetil acetal (76 mg, 0,5 mmol), malononitrilo (66 mg, 1 mmol), DMF (0,5 mL), sob radiação ultrassônica (50/60 Hz) a 80 °C, durante 2 horas; <sup>b</sup> Calculado por <sup>1</sup>H RMN; <sup>c</sup> Somatório de todos os produtos detetados; <sup>d</sup> BMN=2-benzilidenomalononitrilo.

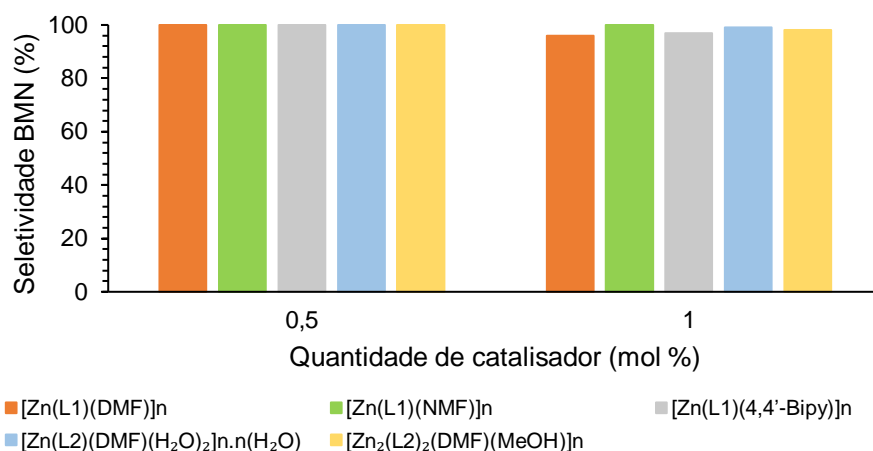
Curiosamente, quando a quantidade de catalisador foi reduzida a metade (0,5 mol%), o benzaldeído foi completamente convertido na presença de todas as espécies catalíticas (*vide* figura 4.7)



**Figura 4.7** - Estudo do efeito da quantidade de catalisador no rendimento total da reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, com [Zn(L1)(DMF)]<sub>n</sub>, [Zn(L1)(NMF)]<sub>n</sub>, [Zn(L1)(4,4'-Bipy)]<sub>n</sub>, [Zn(L2)(DMF)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.n(H<sub>2</sub>O) e [Zn<sub>2</sub>(L2)<sub>2</sub>(DMF)(MeOH)]<sub>n</sub>, a 80 °C, ao fim de 2 horas.

Por sua vez, submetendo todos os catalisadores à quantidade de 1 mol%, aquilo que se observou foi um ligeiro decréscimo da quantidade obtida de 2-benzilidenomalononitrilo, no entanto, estes valores assim como os de rendimento total continuaram a ser bastante

elevados. Desta forma, tanto 0,5 como 1 mol% aparentam ser quantidades adequadas a serem usadas em estudos posteriores.



**Figura 4.8** - Estudo do efeito da quantidade de catalisador na seletividade ao 2-benzilidenomalononitrilo da reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, com  $[Zn(L1)(DMF)]_n$ ,  $[Zn(L1)(NMF)]_n$ ,  $[Zn(L1)(4,4'-Bipy)]_n$ ,  $[Zn(L2)(DMF)(H_2O)_2]_n.n(H_2O)$  e  $[Zn_2(L2)_2(DMF)(MeOH)]_n$ , a 80 °C, ao fim de 2 horas.

Foi efetuada uma análise GC-MS da mistura reacional obtida na presença de  $[Zn(L1)(4,4'-Bipy)]_n$ , ao fim de uma hora de reação e confirmou-se apenas a presença do produto de interesse, o 2-benzilidenomalononitrilo. Pela semelhança dos espectros  $^1H$  RMN assumiu-se, da mesma forma, a presença do composto 2-benzilidenomalononitrilo para as restantes espécies catalíticas.

#### 4.2.2. Aplicação das condições otimizadas para os catalisadores - CuMOFs

Após ter-se realizado o estudo para os catalisadores de zinco efetuou-se também o estudo da reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel para os cinco catalisadores sintetizados de cobre CuMOF-2DMF, CuMOF-2H<sub>2</sub>O, CuMOF/Fe, CuMOF/TiO<sub>2</sub> e CuMOF/BaTiO<sub>3</sub>. Terminada a reação notou-se que a Desacetilação-Knoevenagel não tomou lugar pois apenas se detetou a presença do intermediário benzaldeído alcançando, unicamente, o primeiro passo da respetiva reação em cascata (*vide* tabela 4.7).

A reação Desacetilação-Knoevenagel implica que se verifique, no seu primeiro passo, a conversão do grupo acetal, presente no material de partida, ao aldeído correspondente, o benzaldeído e, este processo, é da responsabilidade de espécies de natureza ácida (ácidos de Lewis). Por sua vez, o segundo passo interveniente, corresponde à obtenção do produto de interesse, o 2-benzilidenomalononitrilo, através da intervenção de espécies básicas (bases de Lewis), presentes na espécie catalítica. Geralmente os MOFs, em particular de cobre(II), apenas possuem centros ácidos de Lewis, pelo que a sua aplicação em determinadas reações

em cascata pode ser limitada.<sup>98</sup> Neste caso, o catalisador é capaz de concluir o primeiro passo reacional, ou seja, converter o grupo acetal em benzaldeído, no entanto, o segundo passo fica condicionado e não chega a ser concluído, pelo que não se consegue obter o produto final. Estes catalisadores são assim mais seletivos ao intermediário benzaldeído e não ao 2-benzilidenomalononitrilo.

**Tabela 4.7** – Aplicação dos catalisadores de cobre sintetizados CuMOF-2DMF, CuMOF-2H<sub>2</sub>O, CuMOF/Fe, CuMOF/TiO<sub>2</sub> e CuMOF/BaTiO<sub>3</sub> na reação Desacetilação-Knoevenagel.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Rendimento (%) <sup>b</sup>	
		Benz.	BMN <sup>c</sup>
1	CuMOF-2DMF	>99	-
2	CuMOF-2H <sub>2</sub> O	>99	-
3	CuMOF/Fe	>99	-
4	CuMOF/TiO <sub>2</sub>	>99	-
5	CuMOF/BaTiO <sub>3</sub>	>99	-

<sup>a</sup> Condições reacionais: 1 mol % de cada catalisador, benzaldeído dimetil acetal (75 µL, 0,5 mmol) e malononitrilo (66 mg, 1 mmol), solvente: 0,5 mL DMF, sob radiação ultrassónica (50/60 Hz) a 80 °C, ao fim de 2 horas; <sup>b</sup> Calculado por <sup>1</sup>H RMN; <sup>c</sup> BMN=2-benzilidenomalononitrilo.



## **5. PARTE EXPERIMENTAL**



## 5.1. Preâmbulo

Este capítulo aborda, em maior detalhe, a descrição da síntese de todos os catalisadores de cobre(II) mencionados ao longo do trabalho, incluindo os procedimentos referentes às reações de oxidação dos álcoois primários e secundários (álcool benzílico e 1-feniletanol, respetivamente) e à reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel.

## 5.2. Aspetos Gerais

### 5.2.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados na síntese dos catalisadores abordados neste trabalho, bem como na posterior catálise, foram obtidos comercialmente e são: acetato de cobre(II) monohidratado (Alfa Aesar 98%), benzeno-1,3,5-ácido tricarboxílico (Alfa Aesar 98%), filamentos de ferro (BDH Chemicals), dióxido de titânio(IV) (Acros Organics), titanato de bário(IV) (Acros Organics 99%), dimetilformamida (Fisher Scientific 99,5%), etanol (Panreac), 1-feniletanol (Alfa Aesar 97%), álcool benzílico (Carlo Erba Reagents), hidroperóxido de *tert*-butilo (solução aquosa a 70%, Alfa Aesar), peróxido de hidrogénio (solução aquosa a 30%, Panreac), nitrometano (Acros Organics 99+%), acetonitrilo (Panreac), metanol (Lab-Scan 99,8%), ácido nítrico (Fluka 65%), solução de NaOH [1M], benzaldeído dimetil acetal (TCI Chemicals 98%), malononitrilo (Aldrich 99%), clorofórmio deuterado (Eurisotop), difenilamina (Sigma-Aldrich 99%), bromotriclorometano (Sigma-Aldrich 99%), éter dietílico (Honeywell 99,8%), hexano (Lab-Scan 99%), tetrahidrofurano (Riedel-de Haën 99,9%), diclorometano (Sigma-Aldrich ≥99,9).

## 5.3. Síntese de CuMOFs

As sínteses dos diversos compostos CuMOFs, com e sem aditivos metálicos, foram efetuadas com recurso a um moinho de bolas planetário *Emax Retsch* (figura 5.1), com 900 rpm (15 Hz), utilizando dois reatores individuais de 50 mL de volume e aço inoxidável, cada um deles com 5 esferas de aço de 10 mm de diâmetro.



**Figura 5.1** - Equipamento *ball milling* utilizado na síntese de CuMOFs.

### 5.3.1. Síntese de CuMOFs

Primeiramente, juntaram-se 600 mg de acetato de cobre(II) monohidratado ( $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e 420 mg de benzeno-1,3,5-ácido tricarbóxico ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ) em cada reator, durante 30 minutos ou 1 hora, tendo em conta o ensaio (tabela 5.1). À mistura reacional mencionada foram adicionados solventes como a água, o etanol e a dimetilformamida, em quantidades de 1 ou 2 mL. Após a reação, procedeu-se a diversas lavagens (com dimetilformamida, água e etanol), de modo a serem retirados todos os materiais de partida que ficaram ainda por reagir. Posteriormente, colocaram-se os compostos a secar na estufa, durante aproximadamente 24 horas.

**Tabela 5.1** - Condições experimentais e rendimentos obtidos referentes à síntese dos CuMOFs.<sup>a</sup>

Designação catalisador	Solvente	Tempo (min)	Quantidade obtida (mg)
CuMOF	-	60	744,8
CuMOF- $\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$ (1 mL)		768,3
CuMOF_30 min	-	30	787,0
CuMOF_30 min- $\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$ (1 mL)		662,0
CuMOF-2DMF	DMF (2 mL)	60	644,3
CuMOF-2EtOH	EtOH (2 mL)		892,1
CuMOF-2 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$ (2 mL)		747,6

<sup>a</sup> Condições de síntese: metal: acetato de cobre(II) monohidratado ( $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), (3 mmol, 600 mg); ligando: benzeno-1,3,5-ácido tricarbóxico ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ), (2 mmol, 420 mg); moinho de bolas planetário, rotação: 900 rpm (15 Hz), 5 esferas de aço.

### 5.3.2. Síntese de CuMOFs com aditivos metálicos

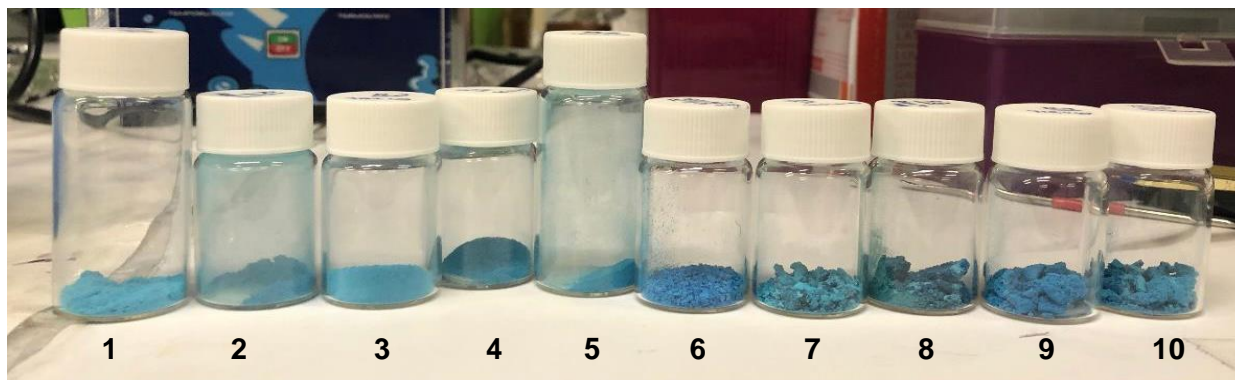
O procedimento inicial referente à síntese destes compostos é semelhante ao descrito previamente no capítulo 5.3.1. A diferença reside no acréscimo de uma substância metálica (ferro, dióxido de titânio e titanato de bário) aos materiais de partida, acetato de cobre(II) monohidratado e  $\text{H}_3\text{BTC}$ . Estes materiais foram sujeitos à reação mecanoquímica durante 1 hora e nenhuma espécie de solvente foi adicionada. Procedeu-se às lavagens e secagens destes materiais da mesma forma que foi mencionada anteriormente.

**Tabela 5.2** - Condições experimentais e rendimentos obtidos referentes à síntese dos CuMOFs com aditivos metálicos.<sup>a</sup>

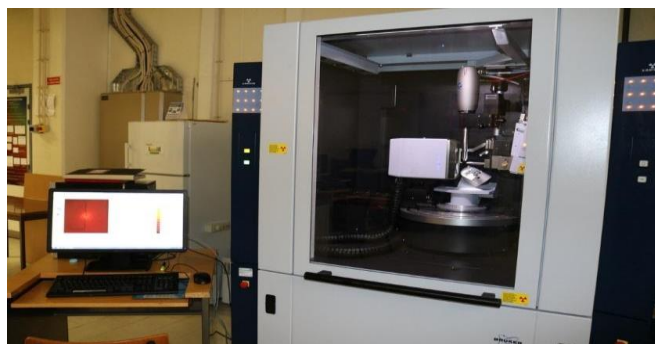
Designação catalisador	Aditivo	Quantidade obtida (mg)
CuMOF/Fe	Ferro (55,85 mg)	932,3
CuMOF/ $\text{TiO}_2$	Dióxido de titânio (200 mg)	988,3
CuMOF/ $\text{BaTiO}_3$	Titanato de bário (200 mg)	1012,0

<sup>a</sup> Condições de síntese: metal: acetato de cobre(II) monohidratado ( $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), (3 mmol, 600 mg); ligando: benzeno-1,3,5-ácido tricarbóxico ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ), (2 mmol, 420 mg); moinho de bolas planetário, rotação: 900 rpm (15 Hz), 5 esferas de aço; duração: 60 minutos.

Tanto os compostos CuMOFs como os CuMOFs com aditivos metálicos obtiveram uma cor azul-turquesa e estão presentes na figura 5.2.



**Figura 5.2** - Catalisadores CuMOFs sintetizados (1) CuMOF; (2) CuMOF-H<sub>2</sub>O; (3) CuMOF\_30 min; (4) CuMOF\_30 min-H<sub>2</sub>O; (5) CuMOF-2DMF; (6) CuMOF-2EtOH; (7) CuMOF-2H<sub>2</sub>O; (8) CuMOF/Fe; (9) CuMOF/TiO<sub>2</sub>; (10) CuMOF-BaTiO<sub>3</sub>).



**Figura 5.3** -Espectrofotômetro de difração de raios-X de pós utilizado ao longo do trabalho.

Os compostos foram depois caracterizados por espectroscopia de difração de raios-X de pós (XRD), sendo o equipamento utilizado para o efeito o *Brüker D8 ADVANCE Powder Diffractometer* (figura 5.3), com radiação Cu numa geometria Bragg Brentano.

Para a caracterização das respectivas amostras por FT-IR ATR, utilizou-se o espectrofotômetro *Cary da Agilent* (figura 5.4) que tem um diamante sintético na sua constituição.



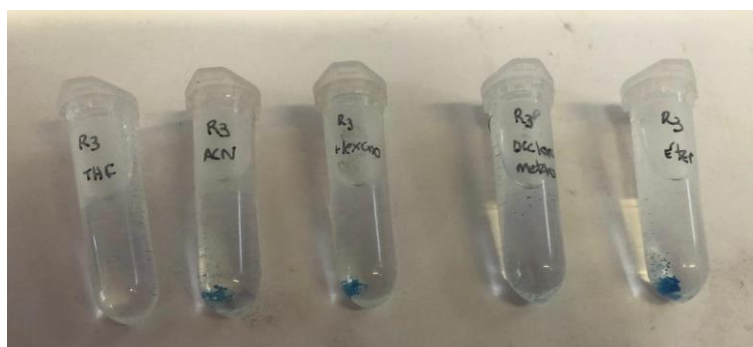
**Figura 5.4** - Espectrofotômetro FT-IR ATR utilizado ao longo do trabalho.

### 5.3.3. Solubilidades dos CuMOFs

Um dos testes que foi realizado para comprovar a eficácia das várias sínteses de CuMOFs realizadas passou por se observar a sua solubilidade quando em contato com determinados solventes (figura 5.5). Para além dos CuMOFs testou-se também a solubilidade dos materiais de partida, como o acetato de cobre(II) monohidratado e do benzeno-1,3,5-ácido tricarboxílico. Se o composto sintetizado dissolvesse podia ser indicativo de que a sua síntese não tinha sido completa havendo, portanto, vestígios de material de partida, uma vez que o sal inicial (acetato de cobre(II) monohidratado) apresenta alta solubilidade numa vasta gama de solventes, nomeadamente no acetonitrilo, dimetilformamida, etanol, água, acetona e metanol (solventes testados). O benzeno-1,3,5-ácido tricarboxílico ( $H_3BTC$ ) mostrou-se solúvel nos compostos apresentados anteriormente exceto no acetonitrilo e em água.

Estes testes demonstraram-se como sendo bastante úteis permitindo a compreensão do comportamento e da natureza das estruturas sintetizadas. Os solventes utilizados consistiam em substâncias comumente usadas para o efeito no laboratório e passaram pelo acetonitrilo (MeCN), tetrahydrofurano (THF,  $C_4H_8O$ ), diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), hexano ( $C_6H_{14}$ ) e éter dietílico ( $C_4H_{10}O$ ).

Feitos os testes, verificou-se que nenhum dos compostos era solúvel nos solventes testados, comprovando que não existiam materiais de partida e que seria o composto de interesse  $Cu_3(BTC)_2$ .



**Figura 5.5** - Solubilidades dos compostos CuMOFs, nos diferentes solventes (tetrahydrofurano, acetonitrilo, hexano, diclorometano e éter).

## 5.4. Reações de Oxidação e Desacetilação-Knoevenagel

### 5.4.1. Reações de Oxidação de Álcoois (1-feniletanol e álcool benzílico)

Numa primeira instância otimizaram-se as condições reacionais das reações de oxidação peroxidativa (1-feniletanol e álcool benzílico) onde se variaram diversos parâmetros, como a

massa de catalisador (10, 20 e 30 mg), o tempo de reação (1, 2, 4 e 6 horas para o 1-feniletanol e 0,5, 1, 2, 4 e 8 horas para o álcool benzílico), a presença de aditivos (NaOH e HNO<sub>3</sub>) bem como a sua quantidade (5 e 25 µL), a influência da quantidade de TBHP 70% (5, 10 e 20 mmol para o álcool benzílico e 10 e 20 para o 1-feniletanol) e, por fim, o efeito da temperatura (50, 80 e 100 °C para o álcool benzílico e 80 e 100 °C para o 1-feniletanol).

Em particular, para o álcool primário (álcool benzílico), foi ainda estudado a presença de solvente (acetonitrilo) e, uma vez otimizadas estas condições, foram aplicadas para todos os catalisadores de Cu(II) em estudo, nos diferentes métodos de aquecimento (convencional, ultrassons, indução e micro-ondas).

#### 5.4.1.1. Aquecimento convencional

A mistura reacional, previamente mencionada, foi colocada no tubo do reator, em conjunto com um magnete, e colocada no equipamento, sob aquecimento e a 600 rpm. Quando a reação terminou, foi deixada a arrefecer e colocou-se o solvente (MeCN) e o padrão interno (MeNO<sub>3</sub>), tendo-se recolhido uma amostra de ca. 200 µL.

Os ensaios foram efetuados tanto num reator *OS1025 STEM Omni Electrothermal*, como numa placa de aquecimento *IBX Instruments, H03D series* (figura 5.6). O reator *OS1025 STEM Omni*, permite o aquecimento de 10 tubos em simultâneo, com dimensões 10 x 25 mL, e gama de temperatura e velocidade de agitação, entre os -30 °C aos 220 °C e dos 100 aos 800 rpm, respetivamente.



**Figura 5.6** - Placa de aquecimento (à esquerda) e reator de aquecimento (à direita) utilizados ao longo do trabalho.

#### 5.4.1.2. Aquecimento em banho de ultrassons

A mistura reacional foi colocada em *politops*, devidamente fechados, e submersos no banho de ultrassons, sujeitos a temperatura. Terminada a reação, o solvente e o padrão interno foram adicionados e a amostra de 200  $\mu\text{L}$  foi recolhida para posterior análise.

Utilizou-se o equipamento *ATU* (*Aplicaciones Técnicas de Ultrasonidos*), Serie *ATM* (figura 5.7), com uma frequência de 50/60 Hz e potencial de aquecimento de 80 °C.



**Figura 5.7** - Banho ultrassônico utilizado ao longo do trabalho.

#### 5.4.1.3. Aquecimento por indução



**Figura 5.8** - Placa de indução utilizado ao longo do trabalho.

Primeiramente colocou-se a chapa metálica de material ferroso (aço SS304) por cima do equipamento. Programou-se o equipamento para a temperatura pretendida, no respetivo tempo, e deixou-se estabilizar por ca. 5 minutos. Após esse período colocaram-se os *politops* com as devidas quantidades de reagentes (já mencionadas) e o catalisador na placa de indução, tendo o cuidado de ir sempre vigiando a reação. Quando terminada a reação e, adicionados o solvente e o padrão, recolheu-se o volume de 200  $\mu\text{L}$ . A placa de indução utilizada foi a *Mx Onda* (figura 5.8).

#### 5.4.1.4. Aquecimento por micro-ondas

Outra fonte de aquecimento utilizada foi o micro-ondas *Monowave 300, Anton Paar* (figura 5.9) com recurso a um tubo de vidro de 10 mL G10, devidamente selado. Adicionaram-se os reagentes, o catalisador e o magnete ao interior do tubo e colocou-se no equipamento. Finalizada a reação recolheu-se uma amostra para posterior análise. As condições de trabalho impostas foram as seguintes:

- Temperatura de reação: 100 °C;
- Potência de aquecimento: 100 W;
- Velocidade de agitação: 600 rpm;
- Tempo: 1 hora;
- Temperatura de arrefecimento: 55 °C.



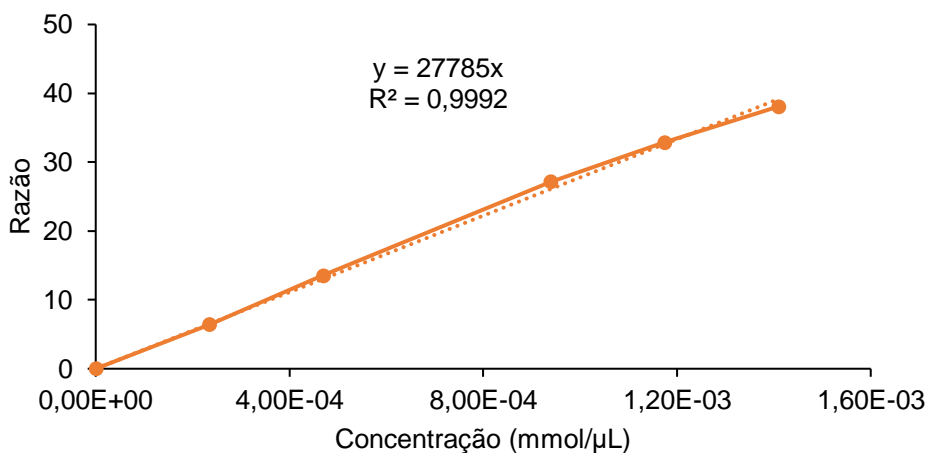
**Figura 5.9** - Micro-ondas utilizado ao longo do trabalho.



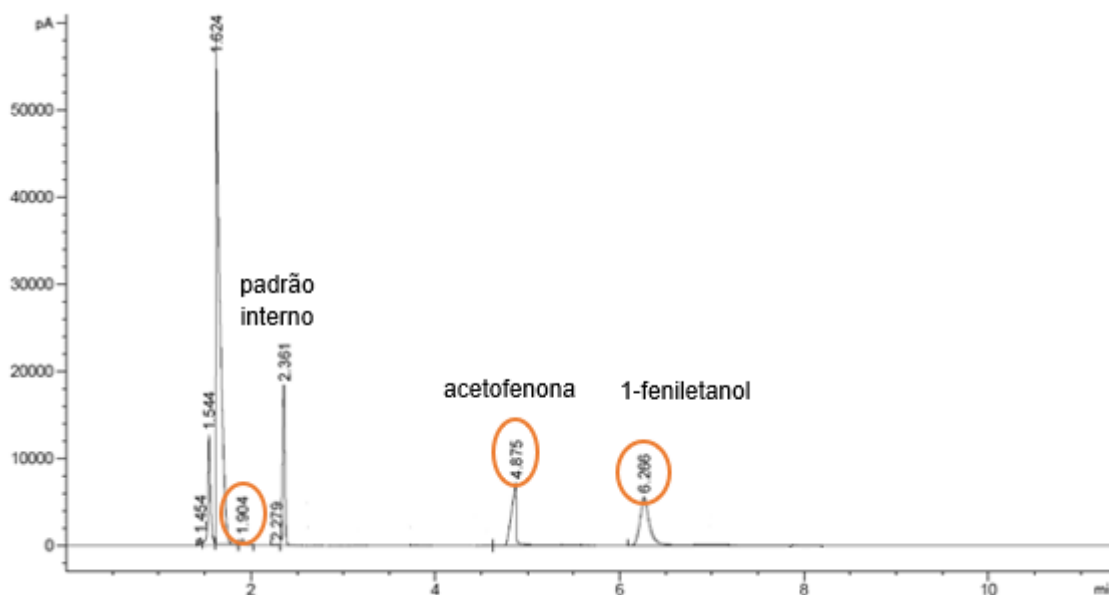
**Figura 5.10** - Cromatógrafo gasoso utilizado ao longo do trabalho.

As amostras que foram recolhidas, para cada um dos métodos anteriores, foram analisadas de forma quantitativa e qualificativa num cromatógrafo gasoso (GC) *Agilent Technologies 7820A* (figura 5.10). Este aparelho possui um detetor de ionização (FID) e uma coluna capilar DB-WAX com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura de filme de 0,25  $\mu\text{m}$ . Os gases, necessários à utilização deste equipamento, como o hélio, o ar comprimido, hidrogénio e o azoto, foram fornecidos pela empresa Gasin.

Na figura seguinte demonstra-se a curva de calibração para o substrato 1-feniletanol.



**Figura 5.11** - Curva de calibração referente à acetofenona (produto da oxidação peroxidativa do 1-feniletanol).



**Figura 5.12** - Cromatograma referente à reação de oxidação peroxidativa do 1-feniletanol.

### Cálculo do rendimento

A título de exemplo apresenta-se a forma como se calcularam os diversos valores de rendimento, para um determinado ensaio:

$$\text{Área do Padrão Interno (Nitrometano)} = 1673,14 \text{ pA/s}$$

$$\text{Área do Produto (Acetofenona)} = 26422,5 \text{ pA/s}$$

$$\frac{\text{Área do Produto}}{\text{Área do Padrão Interno}} = \frac{26422,5 \text{ pA/s}}{1673,14 \text{ pA/s}} = 15,79$$

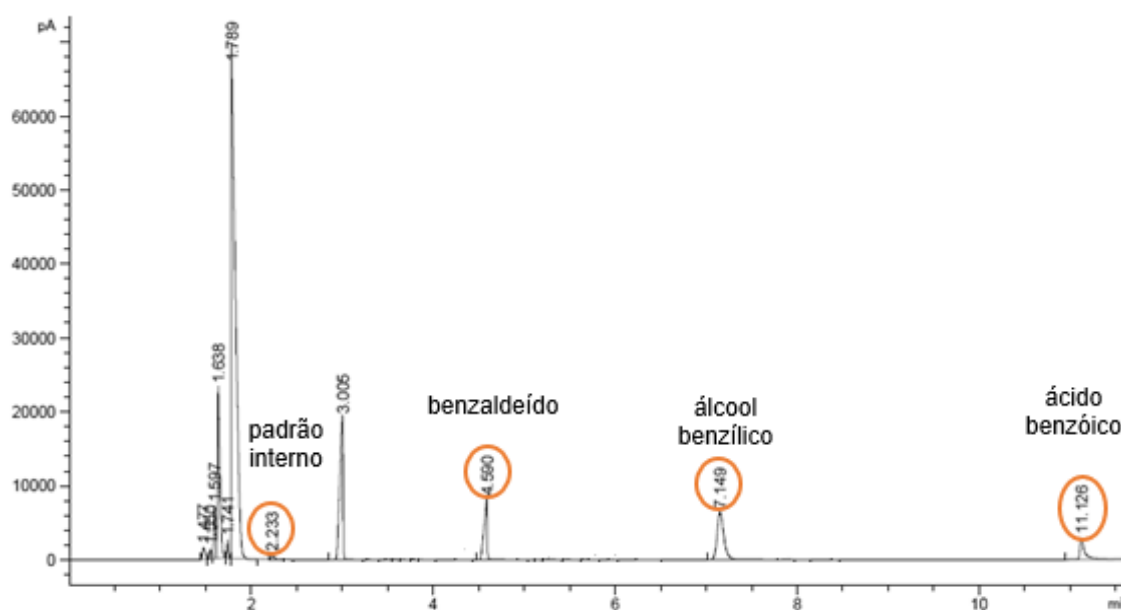
$$\text{Declive: } 27785 \text{ } \mu\text{L/mmol}$$

$$\text{Concentração} = \frac{\text{Razão} \left( \frac{P}{PI} \right)}{\text{Declive}} = \frac{15,79}{27785} = 0,00057 \text{ mmol}/\mu\text{L}$$

$$\text{N}^\circ \text{ moles} = \text{Concentração} \left( \frac{\text{mmol}}{\mu\text{L}} \right) \times (3000+600+50) \mu\text{L} = 0,00057 \times 3650 = 2,074 \text{ mmol}$$

$$\text{Rendimento} = \frac{2,074 \text{ mmol}}{5 \text{ mmol}} \times 100 = 41,5\%$$

Os rendimentos para os restantes ensaios seguiram o raciocínio apresentado anteriormente.



**Figura 5.13** - Cromatograma referente à reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico.

O procedimento para calcular os vários rendimentos para a reação de oxidação peroxidativa do álcool benzílico acontece da mesma forma que foi efetuada para a do 1-feniletanol. Os declives obtidos foram os seguintes:

Álcool benzílico: 34455  $\mu\text{L}/\text{mmol}$

Benzaldeído: 32637  $\mu\text{L}/\text{mmol}$

Ácido benzóico: 23151  $\mu\text{L}/\text{mmol}$

#### 5.4.2. Reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel

A reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel entre o benzaldeído dimetil acetal e o malononitrilo foi efetuada sob radiação ultrassónica (50/60 Hz) num banho de ultrassons, a 80 °C. A mistura entre o benzaldeído dimetil acetal (75  $\mu\text{L}$ , 0,5 mmol), malononitrilo (66 mg, 1

mmol), solvente (0,5 mL) e o catalisador, de cobre(II) (figura 5.2) ou de zinco(II) (figura 5.14), foi submetida ao aquecimento por ultrassons. Estudaram-se parâmetros como a variação do tempo (15, 30, 60 e 120 minutos), o tipo de solvente (dimetilformamida, etanol, metanol, acetonitrilo), diferentes temperaturas (temperatura ambiente, 50 e 80 °C) e a quantidade de catalisador envolvido (0,5 e 1 mol%).



**Figura 5.14** - Catalisadores ZnMOFs usados  $[\text{Zn}(\text{L}1)(\text{NMF})]_n$ ,  $[\text{Zn}(\text{L}1)(\text{DMF})]_n$ ,  $[\text{Zn}(\text{L}1)(4,4'\text{-Bipy})]_n$ ,  $[\text{Zn}(\text{L}2)(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ ,  $[\text{Zn}_2(\text{L}2)_2(\text{DMF})(\text{MeOH})]_n$  (da esquerda para a direita).

No final da reação, o catalisador foi separado por centrifugação e posteriormente preparados os tubos de  $^1\text{H}$  RMN, com aproximadamente 50  $\mu\text{L}$  de amostra reacional e ca. 400  $\mu\text{L}$  de clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como solvente. O espectrômetro usado foi o *Brüker AVANCE III* (300 e 400 MHz) e está ilustrado na figura 5.15.



**Figura 5.15** - Espectrômetro  $^1\text{H}$  RMN 400 MHz utilizado ao longo do trabalho.

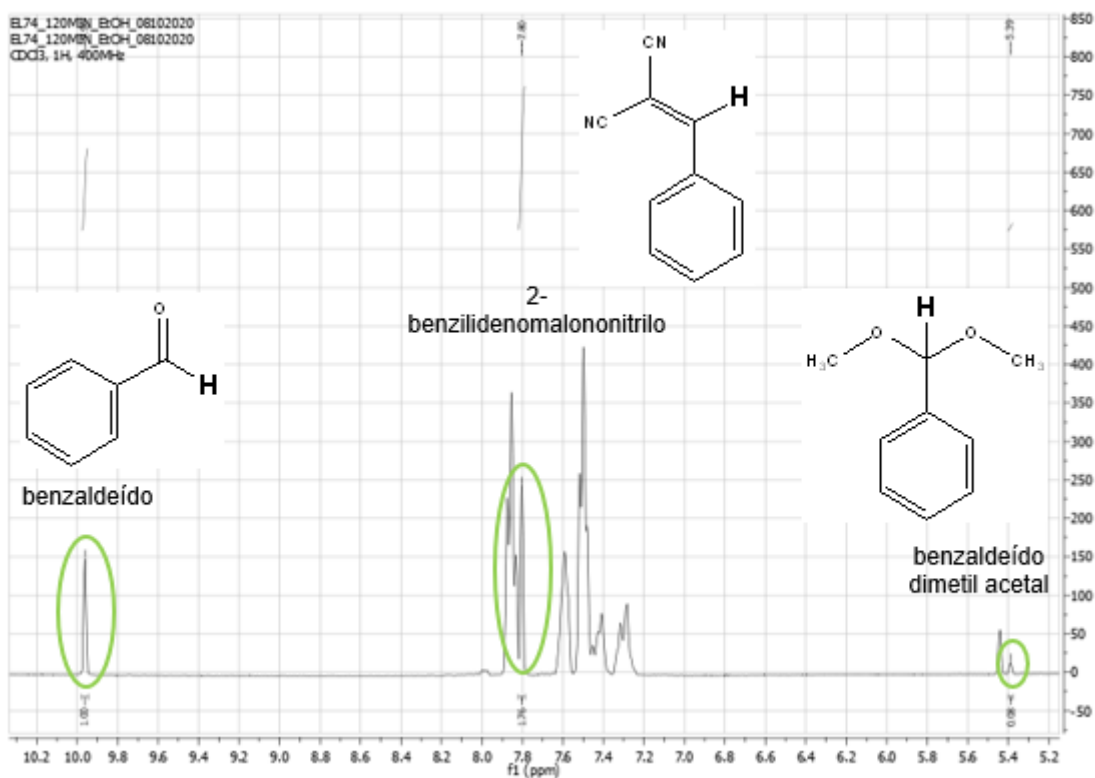


Figura 5.16 - Espectro <sup>1</sup>H RMN referente à reação Desacetilação-Knoevenagel.

Benzaldeído → 1H, Integração: 1

2-Benzilidenomalononitrilo → 1H, Integração: 1,76

Benzaldeído dimetil acetal → 1H, Integração: 0,08 ↔  $\frac{0,08}{1} = 0,08$

Total integração = 1 + 1,76 + 0,08 = 2,84

#### Cálculo dos rendimentos

$$\text{Benzaldeído} = \frac{1}{2,84} \times 100 = 35\%$$

$$\text{2-Benzilidenomalononitrilo} = \frac{1,76}{2,84} \times 100 = 62\%$$

$$\text{Benzaldeído dimetil acetal} = \frac{0,08}{2,84} \times 100 = 2,8\%$$

$$\text{Rendimento Total} = 35 + 62 + 2,8 = 99,8\%$$



## 6. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

O foco do presente trabalho consistiu na preparação de redes metalo-orgânicas, de forma mais sustentável, que posteriormente pudessem ser empregues como materiais catalíticos funcionais e adaptáveis a determinadas reações. Foram preparadas redes metalo-orgânicas de cobre(II) e H<sub>3</sub>BTC utilizando pequenas quantidades de solvente. Foram incorporados vários aditivos (limalhas de ferro, dióxido de titânio e titanato de bário) pelo mesmo método sintético com o objetivo de estudar a sua resposta catalítica quando sujeitos a determinados *inputs* de energia. A mecanoquímica foi a via sintética escolhida por ir ao encontro dos princípios da química verde, no que diz respeito à eliminação ou redução de solventes, otimização do uso de energia (ocorre à temperatura ambiente) e economia ou eficiência atómica.

As várias técnicas de caracterização utilizadas, XRD, análise elementar/ICP e FT-IR ATR, permitiram concluir acerca da estrutura (e formulação) dos compostos de cobre(II) sintetizados e, na sua maioria, a estrutura adotada foi a de Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>, composto reportado na literatura, à exceção do composto preparado com dimetilformamida cuja estrutura mostrou tratar-se de Cu<sub>2</sub>(BTC)<sub>3</sub>.

Todos estes materiais foram aplicados em reações de oxidação de álcoois (primário: álcool benzílico e secundário: 1-feniletanol) e na reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, tendo-se procedido à comparação dos resultados obtidos com outros reportados. Quando aplicados, nesta gama de reações, as suas condições experimentais foram otimizadas variando-se os seguintes parâmetros: presença ou ausência de solvente, quantidade de catalisador, tipo e quantidade de aditivo (básico/ácido) e de oxidante (TBHP e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), temperatura e tempo reacional sendo, posteriormente, aplicados a diferentes métodos de aquecimento, em concreto, o aquecimento convencional, placa de indução, radiação ultrassónica e micro-ondas.

Concretamente para a reação de oxidação do 1-feniletanol, o método alternativo ao aquecimento convencional que parece ser mais promissor é o realizado com placa de indução, na presença do catalisador CuMOF/Fe. Notou-se também que a aplicação de espécies com aditivos metálicos, resultou em rendimentos superiores à espécie CuMOF-2H<sub>2</sub>O (sem aditivos adicionados), conferindo-lhes maior capacidade catalítica. Relativamente à reação de oxidação do álcool benzílico e, num âmbito geral, tanto a indução como a radiação por micro-ondas mostraram ser métodos com aproveitamento catalítico. O efeito da adição de outras espécies metálicas à rede metalo-orgânica foi igualmente estudado, notando-se uma melhoria para praticamente todas elas relativamente à espécie CuMOF-2H<sub>2</sub>O. Em específico, no caso do ferro (CuMOF/Fe), a diferença mais relevante acontece no método indutivo (passando de

um rendimento de 12 para 45%). Este catalisador voltou a destacar-se relativamente às restantes espécies catalíticas, em todos os métodos de aquecimento. O facto de existir uma certa afinidade com este catalisador e a indução pode dever-se a efeitos indutivos característicos do ferro quando aplicados na placa de indução. É de notar que tanto para a oxidação do 1-feniletanol como para o álcool benzílico, a espécie CuMOF-2DMF apresenta sempre os melhores resultados, no entanto, por não ter a mesma estrutura que os restantes catalisadores não foi foco de comparação.

Por fim, quando aplicados à reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel, os catalisadores de cobre(II) apresentaram elevada seletividade apenas ao intermediário benzaldeído, não permitindo que a reação conseguisse chegar ao produto de interesse, 2-benzilidenomalononitrilo. Contudo, foram estudadas outras redes metalo-orgânicas, neste caso zinco(II), possuindo estas redes na sua estrutura tanto sítios ativos de ácidos de Lewis como bases de Lewis, o que lhes possibilitou catalisarem a reação até ao fim, obtendo-se elevados valores de rendimento e seletividade para o 2-benzilidenomalononitrilo.

Como perspetivas de trabalho futuro está, em primeiro lugar, a necessidade de se realizarem mais estudos de caracterização relativamente aos compostos  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , nomeadamente como o método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e a análise termogravimétrica (TGA) e a tentativa de se obterem cristais para que seja possível analisá-los por difração de raios-X de cristal único, possibilitando uma melhor compreensão da sua estrutura.

Em segundo lugar, efetuar estudos referentes à reciclagem dos catalisadores de cobre(II) nas reações de oxidação de álcoois e de zinco(II) na reação em cascata Desacetilação-Knoevenagel. O ideal, para as reações de oxidação de álcoois, seria aplicar o catalisador com melhor desempenho catalítico no melhor método de aquecimento.

Outro interessante aspeto a ser estudado seria a aplicação do catalisador com aditivo  $\text{TiO}_2$  em fotocatalise, devido às suas propriedades fotocatalíticas. Consequentemente, todo o processo de incorporação de aditivos poderia ser alvo de mais estudos e aperfeiçoamento.

Por último, averiguar com maior detalhe a parte mecanística das reações de oxidação e a aplicação de outro tipo de MOF à reação em cascata de Desacetilação-Knoevenagel.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- <sup>1</sup> Hoskins, B. F.; Robson, R. Design and Construction of a New Class of Scaffolding-like Materials Comprising Infinite Polymeric Frameworks of 3D-Linked Molecular Rods. A Reappraisal of the Zinc Cyanide and Cadmium Cyanide Structures and the Synthesis and Structure of the Diamond-Related Frameworks  $[N(CH_3)_4][CuI ZnII(CN)_4]$  and  $CuI[4,4',4'',4''']$ -tetracyanotetraphenylmethane $]BF_4 \cdot xC_6H_5NO_2$ . *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546-1554.
- <sup>2</sup> Janiak, C.; Vieth, J. K. MOFs, MILs and more: Concepts, Properties and Applications for Porous Coordination Networks (PCNs). *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2366-2388.
- <sup>3</sup> Férey, G. Hybrid Porous Solids. In *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Studies in Surface Science and Catalysis, 3rd Revised ed.; Elsevier Inc., Amsterdam, Netherlands, **2007**; Volume 168, pp. 327-374.
- <sup>4</sup> Vaitsis, C.; Sourkouni, G.; Argirusis, C. Metal Organic Frameworks (MOFs) and Ultrasound: A Review. *Ultrason. Sonochem.* **2019**, *52*, 106-119.
- <sup>5</sup> Zu, K.; Qin, M.; Cui, S. Progress and Potential of Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Novel Desiccants for Built Environment Control: A Review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2020**, *133*, 110246.
- <sup>6</sup> Silva, P.; Vilela, S. M. F.; Tomé, J. P. C.; Paz, F. A. A. Multifunctional Metal-Organic Frameworks: from Academia to Industrial Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6774-6803.
- <sup>7</sup> Dhakshinamoorthy, A.; Navalon, S.; Asiri, A. M.; Garcia, H. Metal Organic Frameworks as Solid Catalysts for Liquid-Phase Continuous Flow Reactions. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 26-45.
- <sup>8</sup> He, H.; Li, R.; Yang, Z.; Chai, L.; Jin, L.; Alhassan, S. I.; Ren, L.; Wang, H.; Huang, L. Preparation of MOFs and MOFs Derived Materials and Their Catalytic Application in Air Pollution: A Review. *Catal. Today* **2020**, 1-19.
- <sup>9</sup> Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319-330.
- <sup>10</sup> Remya, V. R.; Kurian, M. Synthesis and Catalytic Applications of Metal-Organic Frameworks: A Review on Recent Literature. *Int. Nano Lett.* **2019**, *9*, 17-29.

- 
- <sup>11</sup> Durette, D.; Bénard, P.; Zacharia, R.; Chahine, R. Investigation of the hydrogen adsorbed density inside the pores of MOF-5 from path integral grand canonical Monte Carlo at supercritical and subcritical temperature. *Sci. Bull.* **2016**, *61*, 594-600.
- <sup>12</sup> Biocompatible MIL-100(Fe) MOF Porous Iron Trimesate with a Hierarchical Pore Structure [https://www.strem.com/uploads/resources/documents/biocompatible\\_mil-100\\_fe\\_mof\\_26-2340\\_.pdf](https://www.strem.com/uploads/resources/documents/biocompatible_mil-100_fe_mof_26-2340_.pdf) (acedido a 20 de maio de **2021**).
- <sup>13</sup> NIH 3D Print Exchange UiO-66 <https://3dprint.nih.gov/discover/3dpx-010631> (acedido a 27 de maio de **2021**).
- <sup>14</sup> Krokidas, P.; Moncho, S.; Brothers, E. N.; Castier, M.; Economou, I. G. Tailoring the gas separation efficiency of metal organic framework ZIF-8 through metal substitution: a computational study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 4879-4892.
- <sup>15</sup> James, S. L. Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276-288.
- <sup>16</sup> Corma, A.; García, H.; Xamena, F. X. L. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606-4655.
- <sup>17</sup> Aguiar, L. W.; Silva, C. T. P.; Lima, H. H. C.; Moises, M. P.; Rinaldi, A. W. Evaluation of the Synthetic Methods for Preparing Metal Organic Frameworks with Transition Metals. *AIMS Materials Science* **2018**, *5*, 467-478.
- <sup>18</sup> Gogoi, N.; Begum, T.; Dutta, S.; Bora, U.; Gogoi, P. K. Rice Husk Derived Nanosilica Supported Cu(II) Complex: An Efficient Heterogeneous Catalyst For Oxidation Of Alcohols Using TBHP. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 95344-95352.
- <sup>19</sup> Santiago, P. H. O.; Aiube, C. M.; Macedo, J. L.; Gatto, C. C. Hydrazone-Derived Copper (II) Coordination Polymer as a Selective Liquid-Phase Catalyst: Synthesis, Crystal Structure and Performance Towards Benzyl Alcohol Oxidation. *Mol. Catal.* **2020**, *496*, 111177.
- <sup>20</sup> Dathe, H.; Peringer, E.; Roberts, V.; Jentys, A.; Lercher, J. A. Metal Organic Frameworks Based on Cu<sup>2+</sup> and Benzene-1,3,5-Tricarboxylate as Host for SO<sub>2</sub> Trapping Agents. *C. R. Chimie* **2005**, *8*, 753-763.
- <sup>21</sup> Remya, V. R.; Kurian, M. Synthesis and Catalytic Applications of Metal-Organic Frameworks: A Review on Recent Literature. *Int. Nano Lett.* **2019**, *9*, 17-29.
- <sup>22</sup> Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. I. Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375.
-

- 
- <sup>23</sup> Bagheri, A. R.; Ghaedi, M. Application of Cu-based Metal-Organic Framework (Cu-BDC) as a Sorbent for Dispersive Solid-Phase Extraction of Gallic Acid from Orange Juice Samples using HPLC-UV Method. *Arab. J. Chem.* **2020**, *13*, 5218-5228.
- <sup>24</sup> Jiang, Q.; Xiong, P.; Liu, J.; Xie, Z.; Wang, Q.; Yang, X. Q.; Hu, E.; Cao, Y.; Sun, J.; Xu, Y.; Chen, L. Titelbild: A Redox-Active 2D Metal-Organic Framework for Efficient Lithium Storage with Extraordinary High Capacity. *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 5311-5315.
- <sup>25</sup> Bonneau, M.; Lavenn, C.; Ginet, P.; Otake, K.-I.; Kitagawa, S. Upscale Synthesis of a Binary Pillared Layered MOF for Hydrocarbon Gas Storage and Separation. *Green Chem.* **2020**, *22*, 718-724.
- <sup>26</sup> Chui, S. S. -Y.; Lo, S. M. -F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ . *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.
- <sup>27</sup> Ren, J.; Dyosiba, X.; Musyoka, N. M.; Langmi, H. W.; Mathe, M.; Liao, S. Review on the Current Practices and Efforts Towards Pilot-Scale Production of Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Coordin. Chem. Rev.* **2017**, *352*, 187-219.
- <sup>28</sup> Loera-Serna, S.; Oliver-Tolentino, M. A.; López-Núñez, M. L.; Santana-Cruz, A.; Guzmán-Vargas, A.; Cabrera-Sierra, R.; Beltrán, H. I.; Flores, J. Electrochemical Behavior of  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$  Metal-Organic Framework: The Effect of the Method of Synthesis. *J. Alloy. Compd.* **2012**, *540*, 113-120.
- <sup>29</sup> Kim, K. -J.; Li, Y. J.; Kreider, P. B.; Chang, C. -H.; Wannemacher, N.; Thallapally, P. K.; Ahn, H. -G. High-Rate Synthesis of Cu-BTC Metal-Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11518-11520.
- <sup>30</sup> Alaerts, L.; Séguin, E.; Poelman, H.; Thibault-Starzyk, F.; Jacobs, P. A.; Vos, D. E. D. Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal-Organic Framework  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$  (BTC=Benzen-1,3,5-tricarboxylate). *Chem-Eur. J.* **2006**, *12*, 7353-7363.
- <sup>31</sup> Zhang, X. X.; Chui, S. S. -Y.; Williams, I. D. Cooperative Magnetic Behavior in the Coordination Polymers  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2\text{L}_3]$  (L=H<sub>2</sub>O, pyridine). *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 6007-6009.
- <sup>32</sup> Kaur, R.; Kaur, A.; Umar, A.; Anderson, W. A.; Kansal, S. K. Metal Organic Framework (MOF) Porous Octahedral Nanocrystals of Cu-BTC: Synthesis, Properties and Enhanced Adsorption Properties. *Mater. Res. Bull.* **2019**, *109*, 124-133.

- 
- <sup>33</sup> Schlesinger, M.; Schulze, S.; Hietschold, M.; Mehring, M. Evaluation of Synthetic Methods for Microporous Metal-Organic Frameworks Exemplified by the Competitive Formation of  $[\text{Cu}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  and  $[\text{Cu}_2(\text{btc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ . *Micropor. Mesopor. Mat.* **2010**, *132*, 121-127.
- <sup>34</sup> Yuan, W.; Garay, A. L.; Pichon, A.; Clowes, R.; Wood, C. D.; Cooper, A. I.; James, S. L. Study of the Mechanochemical Formation and Resulting Properties of an Archetypal MOF:  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate). *CrystEngComm.* **2010**, *12*, 4063-4065.
- <sup>35</sup> Yang, H.; Orefuwa, S.; Goudy, A. Study of Mechanochemical Synthesis in the Formation of the Metal-Organic Framework  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  for Hydrogen Storage. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2011**, *143*, 37-45.
- <sup>36</sup> Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. Improved Synthesis, Thermal Stability and Catalytic Properties of the Metal-Organic Framework Compound  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . *Micropor. Mesopor. Mat.* **2004**, *73*, 81-88.
- <sup>37</sup> Martínez, F. M.; Albiter, E.; Alfaro, S.; Luna, A. L.; Colbeau-Justin, C.; Barrera-Andrade, J. M.; Remita, H.; Valenzuela, M. A. Hydrogen Production from Glycerol Photoreforming on  $\text{TiO}_2/\text{HKUST-1}$  Composites: Effect of Preparation Method. *Catalysts* **2019**, *9*, 338.
- <sup>38</sup> Toyao, T.; Styles, M. J.; Yago, T.; Sadiq, M. M.; Riccò, R.; Suzuki, K.; Horiuchi, Y.; Takahashi, M.; Matsuoka, M.; Falcaro, P.  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{HKUST-1}$  and  $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{HKUST-1}$  as magnetically recyclable catalysts prepared via conversion from a Cu-based ceramic. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4201.
- <sup>39</sup> Sanz-Serrano, F.; Sagues, C.; Llorente, S. Inverse Modeling of Pan Heating in Domestic Cookers. *Appl. Therm. Eng.* **2015**.
- <sup>40</sup> Jr. Callister, W. D.; Rethwisch D. G. Dielectric Behavior. In *Fundamentals of Materials Science and Engineering: an Integrated Approach*, 5th ed.; Wiley Binder Version, Estados Unidos da América **2015**, pp 537-548.
- <sup>41</sup> Tao, C.-A.; Wang, J.-F. Synthesis of Metal Organic Frameworks by Ball-Milling. *Crystals* **2021**, *11*, 15.
- <sup>42</sup> Morris, W.; Taylor, R.; Dybowski, C.; Yaghi, O. M.; Garcia-Garibay, M. A. Framework Mobility in the Metal-Organic Framework Crystal IRMOF-3: Evidence for Aromatic Ring and Amine Rotation. *J. Mol. Struct.* **2011**, *1004*, 94-101.

- 
- <sup>43</sup> Karmakar, A.; Silva, M. F. C. G.; Pombeiro, A. J. L. Zinc Metal-Organic Frameworks: Efficient Catalysts for the Diastereoselective Henry Reaction and Transesterification. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7795-7810.
- <sup>44</sup> Karmakar, A.; Rúbio, G. M. D. M.; Silva, M. F. C. G.; Hazra, S.; Pombeiro, A. J. L. Solvent-Dependent Structural Variation of Zinc(II) Coordination Polymers and Their Catalytic Activity in the Knoevenagel Condensation Reaction. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 4185-4197.
- <sup>45</sup> Karmakar, A.; Soliman, M. M. A.; Rúbio, G. M. D. M.; Silva, M. F. C. G.; Pombeiro, A. J. L. Synthesis and Catalytic Activities of a Zn(II) Based Metallomacrocyclic and a Metal-Organic Framework Towards One-Pot Deacetalization-Knoevenagel Tandem Reactions Under Different Strategies: a Comparative Study. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 8075-8085.
- <sup>46</sup> Karmakar, A.; Paul, A.; Rúbio, G. M. D. M.; Soliman, M. M. A.; Silva, M. F. C. G.; Pombeiro, A. J. L. Highly Efficient Bifunctional Amide Functionalized Zn and Cd Metal Organic Frameworks for One-Pot Cascade Deacetalization–Knoevenagel Reactions. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 699.
- <sup>47</sup> Raptopoulou, C. P. Metal-Organic Frameworks: Synthetic Methods and Potential Applications. *Materials* **2021**, *14*, 310.
- <sup>48</sup> Giovine, R.; Pourpoint, F.; Duval, S.; Lafon, O.; Amoureux, J. -P.; Loiseau, T.; Volkringer, C. The Surprising Stability of  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$  Metal-Organic Framework under Steam Flow at High Temperature. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 6681-6693.
- <sup>49</sup> Baumann, A. E.; Burns, D. A.; Liu, B.; Thoi, V. S. Metal-Organic Framework Functionalization and Design Strategies for Advanced Electrochemical Energy Storage Devices. *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 86.
- <sup>50</sup> Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933-969.
- <sup>51</sup> Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. Room Temperature Synthesis of Metal-Organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553-8557.
- <sup>52</sup> Seo, Y. -K.; Hundal, G.; Jang, I. T.; Hwang, Y. K.; Jun, C. -H.; Chang, J. -S. Microwave Synthesis of Hybrid Inorganic-Organic Materials Including Porous  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  from Cu (II)-Trimesate Mixture. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2009**, *119*, 331-337.

- 
- <sup>53</sup> Pan, Y.; Wang, J.; Guo, X.; Liu, X.; Tang, X.; Zhang, H. A new three-dimensional zinc-based metal-organic framework as a fluorescent sensor for detection of cadmium ion and nitrobenzene. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2018**, *513*, 418-426.
- <sup>54</sup> Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastré, J. Metal-Organic Frameworks-Prospective Industrial Applications. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626-636.
- <sup>55</sup> Gangu, K. K.; Maddila, S.; Mukkamala, S. B.; Jonnalagadda, S. B. A Review On Contemporary Metal-Organic Framework Materials. *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *446*, 61-74.
- <sup>56</sup> Pirzadeh, K.; Ghoreyshi, A. A.; Rahimnejad, M.; Mohammadi, M. Electrochemical Synthesis, Characterization and Application of a Microstructure  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  Metal Organic Framework for  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  Separation. *Korean J. Chem. Eng.* **2018**, *35*, 974-983.
- <sup>57</sup> Meek, S. T.; Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D. Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 249-267.
- <sup>58</sup> Li, Z. -Q.; Qiu, L. -G.; Xu, T.; Wu, Y.; Wang, W.; Wu, Z. -Y.; Jiang, X. Ultrasonic Synthesis of the Microporous Metal-Organic Framework  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  at Ambient Temperature and Pressure: An Efficient and Environmentally Friendly Method. *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 78-80.
- <sup>59</sup> Khan, N. A.; Jhung, S. -H. Facile Syntheses of Metal-Organic Framework  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$  under Ultrasound. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 2921-2926.
- <sup>60</sup> Lestari, W. W.; Arvinawati, M.; Martien, R.; Kusumaningsih, T. Green and facile synthesis of MOF and nano MOF containing zinc(II) and benzen 1,3,5-tri carboxylate and its study in ibuprofen slow-release. *Mater. Chem. Phys.* **2017**.
- <sup>61</sup> Ni, Z.; Masel, R. I. Rapid Production of Metal-Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12394-12395.
- <sup>62</sup> Guo, P. *Defect-Engineered Metal-Organic Framework HKUST-1 and Its Composites: Synthesis, Characterization and Application in Alcohol Oxidation*, Faculty of Chemistry and Biochemistry Ruhr-University Bochum - Department of Industrial Chemistry, Tese de Doutorado, **2019**.
- <sup>63</sup> Klimakow, M.; Klobes, P.; Rademann, K.; Emmerling, F. Characterization of Mechanochemically Synthesized MOFs. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2012**, *154*, 113-118.
- <sup>64</sup> Jiao, L.; Wang, Y.; Jiang, H. -L.; Xu, Q. Metal-Organic Frameworks as Platforms for Catalytic Applications. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1703663.
-

- 
- <sup>65</sup> Farrusseng, D.; Daniel, C.; Gaudillère, C.; Ravon, U.; Schuurman, Y.; Mirodatos, C.; Dubbeldam, D.; Frost, H.; Snurr, R. Q. Heats of Adsorption for Seven Gases in Three Metal–Organic Frameworks: Systematic Comparison of Experiment and Simulation. *Langmuir* **2009**, *25*, 7383-7388.
- <sup>66</sup> Howarth, A. J.; Peters, A. W.; Vermeulen, N. A.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal-Organic Frameworks. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 26-39.
- <sup>67</sup> Huang, Y. -B.; Liang, J.; Wang, X.-S.; Cao, R. Multifunctional Metal-Organic Framework Catalysts: Synergistic Catalysis and Tandem Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 126-157.
- <sup>68</sup> Ranade, V. V.; Joshi, S. S. Catalysis and Catalytic Processes. In *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, 1st ed.; Elsevier Inc., Amsterdam, Netherlands, **2016**; Volume 1, pp. 1-16.
- <sup>69</sup> Chaudhari, R. V. Fundamentals of Homogeneous Catalysis. In *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, 1st ed.; Elsevier Inc., Amsterdam, Netherlands, **2016**; Volume 1, pp. 17-40.
- <sup>70</sup> Bavykina, A.; Kolobov, N.; Khan, I. S.; Bau, J. A.; Ramirez, A.; Gascon, J. Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8468-8535.
- <sup>71</sup> Unnikrishnan, P.; Srinivas, D. Heterogeneous Catalysis. In *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, 1st ed.; Elsevier Inc., Amsterdam, Netherlands, **2016**; Volume 1, pp. 41-112.
- <sup>72</sup> Védrine, J. C. Importance, Features and Uses of Metal Oxide Catalysts in Heterogeneous Catalysis. *Chinese J. Catal.* **2019**, *40*, 1627-1636.
- <sup>73</sup> Parmeggiani, C.; Cardona, F. Transition Metal Based Catalysts in the Aerobic Oxidation of Alcohols. *Green Chem.* **2012**, *14*, 547-564.
- <sup>74</sup> Akbari, A.; Amini, M.; Tarassoli, A.; Eftekhari-Sis, B.; Ghasemian, N.; Jabbari, E. Transition Metal Oxide Nanoparticles as Efficient Catalysts in Oxidation Reactions. *Nano-Struct. Nano-Objects* **2018**, *14*, 19-48.

- 
- <sup>75</sup> Sutradhar, M.; Martins, L. M. D. R. S.; Silva, M. F. C. G.; Pombeiro, A. J. L. Oxidovanadium Complexes with Tridentate Aroylhydrazone as Catalyst Precursors for Solvent-Free Microwave-Assisted Oxidation of Alcohols. *Appl. Catal. A-Gen.* **2015**, *493*, 50-57.
- <sup>76</sup> Santos, P. P. Oxidação de Álcoois e Aldeídos. In *Oxidação e Redução*, Química Orgânica, 1st ed.; IST Press, Lisboa, Portugal, **2013**; Volume 2, pp. 441-451.
- <sup>77</sup> Carabineiro, S. A. C.; Ribeiro, A. P. C.; Buijnsters, J. G.; Avalos-Borja, M.; Pombeiro, A. J. L.; Figueiredo, J. L.; Martins, L. M. D. R. S. Solvent-Free Oxidation of 1-Phenylethanol Catalysed by Gold Nanoparticles Supported on Carbon Powder Materials. *Catal. Today* **2020**, *357*, 22-31.
- <sup>78</sup> Sabbatini, A.; Martins, L. M. D. R. S.; Mahmudov, K. T.; Kopylovich, M. N.; Drew, M. G. B.; Pettinari, C.; Pombeiro, A. J. L. Microwave-Assisted and Solvent-Free Peroxidative Oxidation of 1-Phenylethanol to Acetophenone with a Cu<sup>II</sup>-TEMPO Catalytic System. *Catal. Commun.* **2014**, *48*, 69-72.
- <sup>79</sup> Rothenberg, G.; Feldberg, L.; Wiener, H.; Sasson, Y. Copper-Catalyzed Homolytic and Heterolytic Benzylic and Allylic Oxidation Using *tert*-Butyl Hydroperoxide. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 2429-2434.
- <sup>80</sup> Sanders, H. J.; Keag, H. F.; McCullough, H. S. Acetophenone. *Ind. Eng. Chem.* **1953**, *45*, 2-14.
- <sup>81</sup> Muhr, E.; Leicht, O.; Sierra, S. G.; Thanbichler, M.; Heider, J. A Fluorescent Bioreporter for Acetophenone and 1-Phenylethanol Derived from a Specifically Induced Catabolic Operon. *Front. Microbiol.* **2016**, *6*, 1561.
- <sup>82</sup> Ferguson, G.; Ajjou, A. N. Solvent-Free Oxidation of Alcohols by *t*-Butyl Hydroperoxide Catalyzed by Water-Soluble Copper Complex. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9139-9142.
- <sup>83</sup> Figiel, P. J.; Kirillov, A. M.; Silva, M. F. C. G.; Lasri, J.; Pombeiro, A. J. L. Self-Assembled Dicopper(II) Diethanolamine Cores for Mild Aerobic and Peroxidative Oxidation of Alcohols. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9879-9888.
- <sup>84</sup> Karmakar, A.; Martins, L. M. D. R. S.; Hazra, S.; Silva, M. F. C. G.; Pombeiro, A. J. L. Metal-Organic Frameworks with Pyridyl-Based Isophthalic Acid and Their Catalytic Applications in Microwave Assisted Peroxidative Oxidation of Alcohols and Henry Reaction. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 1837-1849.

- 
- <sup>85</sup> Li, D.; Xu, Q.; Li, Y.; Qiu, Y.; Ma, P.; Niu, J.; Wang, J. A Stable Polyoxometalate-Based Metal-Organic Framework as Highly Efficient Heterogeneous Catalyst for Oxidation of Alcohols. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4945-4953.
- <sup>86</sup> Olmo, A. D.; Calzada, J.; Nuñez, M. Benzoic Acid and its Derivatives as Naturally Occurring Compounds in Foods and as Additives: Uses, Exposure, and Controversy. *Crit. Rev. Food Sci.* **2017**, *57*, 3084-3103.
- <sup>87</sup> Chaudhari, M. P.; Sawant, S. B. Kinetics of Heterogeneous Oxidation of Benzyl Alcohol with Hydrogen Peroxide. *Chem. Eng. J.* **2005**, *106*, 111-118.
- <sup>88</sup> Brühne, F.; Wright, E. Benzaldehyde. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Germany **2012**; Volume 5, pp. 223-235.
- <sup>89</sup> Han, H.; Zhang, S.; Hou, H.; Fan, Y.; Zhu, Y. Fe (Cu)-Containing Coordination Polymers: Syntheses, Crystal Structures, and Applications as Benzyl Alcohol Oxidation Catalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 1594-1600.
- <sup>90</sup> Maki, T.; Takeda, K. Benzoic Acid and Derivatives. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Germany, **2012**; Volume 5, pp. 329-342.
- <sup>91</sup> Neves, P.; Valente, A. A.; Lin, Z. Mild Liquid Phase Oxidation of Benzyl Alcohol in the Presence of Microporous Framework Copper Silicates. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 1172-1176.
- <sup>92</sup> Silva, T. F. S.; Martins, L. M. D. R. S. Recent Advances in Copper Catalyzed Alcohol Oxidation in Homogeneous Medium. *Molecules* **2020**, *25*, 748.
- <sup>93</sup> Kim, B. R.; Oh, J. S.; Kim, J.; Lee, C. Y. Robust Aerobic Alcohol Oxidation Catalyst Derived from Metal-Organic Frameworks. *Catal. Lett.* **2016**, *146*, 734-743.
- <sup>94</sup> 150th Birthday: Emil Knoevenagel [https://www.chemistryviews.org/details/ezone/7815441/150th\\_Birthday\\_Emil\\_Knoevenagel.html](https://www.chemistryviews.org/details/ezone/7815441/150th_Birthday_Emil_Knoevenagel.html) (accedido a 24 de abril de **2021**).
- <sup>95</sup> Khare, R.; Pandey, J.; Smriti, S.; Ruchi, R. The Importance and Applications of Knoevenagel Reaction (Brief Review). *Orient. J. Chem.* **2019**, *35*, 423-429.
- <sup>96</sup> Heravi, M. M.; Janati, F.; Zadsirjan, V. Applications of Knoevenagel Condensation Reaction in the Total Synthesis of Natural Products. *Monatsh. Chem.* **2020**, *151*, 439-482.

- 
- <sup>97</sup> Appaturi, J. N.; Ratti, R.; Phoon, B. L.; Batagarawa, S. M.; Din, I. U.; Selvaraj, M.; Ramalingam, R. J. A Review of the Recent Progress on Heterogeneous Catalysts for Knoevenagel Condensation. *Dalton Trans.* **2021**, 50, 4445-4469.
- <sup>98</sup> Zhao, Z. -S.; Zhang, Y.; Fang, T.; Han, Z. -B; Liang, F. -S. Chitosan-Coated Metal-Organic Framework Nanoparticles as Catalysts for Tandem Deacetalization-Knoevenagel Condensation Reactions. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, 3, 6316-6320.
- <sup>99</sup> Dhakshinamoorthy, A.; Garcia, H. Cascade Reactions Catalyzed by Metal Organic Frameworks. *ChemSusChem* **2014**, 7, 2392-2410.
- <sup>100</sup> McNulty, J.; Steere, J. A.; Wolf, S. The Ultrasound Promoted Knoevenagel Condensation of Aromatic Aldehydes. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8013-8016.
- <sup>101</sup> Zengin, N.; Burhan, H.; Şavk, A.; Göksu, H.; Şen, F. Synthesis of Benzylidenemalononitrile by Knoevenagel Condensation Through Monodisperse Carbon Nanotube-Based NiCu Nanohybrids. *Sci. Rep.-UK.* **2020**, 10, 12758.
- <sup>102</sup> Pourshojaei, Y.; Nikzad, M.; Eskandari, K.; Darijani, M. -H.; Hassanzadeh, A.; Faghih-Mirzaei, E. Ultrasound-Assisted and Efficient Knoevenagel Condensation Reaction Catalyzed by Silica Sodium Carbonate Nanoparticles. *Croat. Chem. Acta* **2018**, 91, 19-28.
- <sup>103</sup> Gao, M. -L.; Qi, M. -H.; Liu, L.; Han, Z. -B. An Exceptionally Stable Core–Shell MOF/COF Bifunctional Catalyst for a Highly Efficient Cascade Deacetalization–Knoevenagel Condensation Reaction. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 6377-6380.
- <sup>104</sup> Nobar, S. N. Cu-BTC Synthesis, Characterization and Preparation for Adsorption Studies. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, 213, 343-351.
- <sup>105</sup> Ewald, P. P. Theory of X-Ray Diffraction. *Nature* **1942**, 150, 450-451.
- <sup>106</sup> Loera-Serna, S.; Zarate-Rubio, J.; Medina-Velazquez, D. Y.; Zhang, L.; Ortiz, E. Encapsulation of Urea and Caffeine in Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> Metal-Organic Framework. *Surf. Innov.* **2015**, 4, 76-87.
- <sup>107</sup> Panella, B.; Hirscher, M.; Pütter, H.; Müller, U. Hydrogen Adsorption in Metal–Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 520-524.
- <sup>108</sup> Missaoui, N.; Chaplais, G.; Josien, L.; Michelin, L.; Schrodj, G.; Said, A. H. Physico-Chemical Characterizations of Poly(vinylidene fluoride) Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> Composite Membranes Prepared by In Situ Crystal Growth. *Polym. Eng. Sci.* **2020**, 60, 464-473.
-

- 
- <sup>109</sup> Singh, M. P.; Dhumal, N. R.; Kim, H. J.; Kiefer, J.; Anderson, J. A. Influence of Water on the Chemistry and Structure of the Metal-Organic Framework  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 17323-17333.
- <sup>110</sup> CD Bioparticles HKUST-1 <https://www.cd-bioparticles.net/p/9159/hkust-1> (acedido a 29 de maio de **2021**).
- <sup>111</sup> Flor, J. B. S. *Síntese e Funcionalização de Metal-Organic Frameworks (MOFs) visando Aplicação como Catalisadores Heterogêneos em Reações de Conversão de  $\text{CO}_2$* , Universidade Estadual Paulista-Instituto de Química, Tese de Doutorado, **2017**.
- <sup>112</sup> Petit, C.; Burrell, J.; Bandosz, T. J. The Synthesis and Characterization of Copper-Based Metal-Organic Framework/Graphite Oxide Composites. *Carbon* **2011**, *49*, 563-572.
- <sup>113</sup> Keller, J. U.; Staudt, R. Adsorption Phenomena. In *Gas Adsorption Equilibria - Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*. Springer, Universität Siegen, Germany, **2005**; pp 19.
- <sup>114</sup> Silva, T. F. S.; Alegria, E. C. B. A.; Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L. Half-Sandwich Scorpionate Vanadium, Iron and Copper Complexes: Synthesis and Application in the Catalytic Peroxidative Oxidation of Cyclohexane under Mild Conditions. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 706-716.
- <sup>115</sup> Shixaliyev, N. Q.; Gurbanov, A. V.; Maharramov, A. M.; Mahmudov, K. T.; Kopylovich, M. N.; Martins, L. M. D. R. S.; Muzalevskiy, V. M.; Nenajdenko, V. G.; Pombeiro, A. J. L. Halogen-Bonded Tris(2,4-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazapentadienato)-M(III) [M = Mn, Fe, Co] Complexes and Their Catalytic Activity in the Peroxidative Oxidation of 1-Phenylethanol to Acetophenone. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 4807-4815.
- <sup>116</sup> Kurbah, S. D.; Asthana, M.; Syiemlieh, I.; Lal, R. A. Peroxidative Catalytic Oxidation of Alcohols Catalyzed by Heterobinuclear Vanadium(V) Complexes Using  $\text{H}_2\text{O}_2$  as Terminal Oxidizing Agents. *Appl. Organometal. Chem.* **2018**, *32*, 4299.
- <sup>117</sup> Karmakar, A.; Soliman, M. M. A.; Alegria, E. C. B. A.; Rúbio, G. M. D. M.; Silva, M. F. C. G.; Pombeiro, A. J. L. A Copper-Amidocarboxylate Based Metal Organic Macrocyclic and Framework: Synthesis, Structure and Catalytic Activities Towards Microwave Assisted Alcohol Oxidation and Knoevenagel Reactions. *New J. Chem.* **2019**, *43*, 9843-9854.